ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingén. des Mines; **CAMUS**, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. CARNOT, directeur des études de l'École des mines; **CHASTAING**, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; **Ch. CLOEZ**, répétit. à l'École polyt.; **CUMENGE**, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEBÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; **De FORCRAND**, docteur ès-sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; **GIRARD**, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès-sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; **HERSEL**, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz: **MARGUIN**, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER** (Stanislas), aide natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; **NIVOIT**, profes à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal: **PARMENTIER**, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFEN**, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille.
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME IV. — ANALYSE CHIMIQUE

ANALYSE DES GAZ

Par M. J. OGIER
Directeur du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police.

PARIS
Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1885

ANALYSE DES GAZ

Par J. OGIER

INTRODUCTION

Nous nous proposons d'étudier dans les pages qui suivent, non seulement l'analyse des gaz proprement dite, c'est-à-dire les méthodes qui permettent de reconnaître la nature d'un gaz ou d'un mélange gazeux et d'en faire le dosage; mais aussi les méthodes et les appareils à l'aide desquels on peut préparer les gaz, les conserver, les transvaser, leur faire subir en un mot les diverses manipulations usuelles. Le titre « *Méthodes gazométriques* » déjà adopté par Bunsen, conviendrait donc peut-être mieux que celui d'Analyse des gaz. Toutefois les procédés analytiques proprement dits, qualitatifs ou quantitatifs, et la description des instruments de mesure occuperont la plus grande partie de cet ouvrage.

Il est presque inutile de faire ressortir ici l'importance de l'analyse des gaz et des méthodes gazométriques en général. Lorsqu'on dispose des instruments de mesure perfectionnés dont nous donnerons la description, lorsqu'il s'agit de mélanges gazeux relativement simples, la précision des méthodes de dosage atteint des limites qu'il est difficile de dépasser dans les analyses ordinaires : Cette précision est telle que l'analyse qualitative et quantitative des gaz, peut se faire dans de très bonnes conditions avec des quantités de matières bien inférieures à celles qui sont nécessaires dans les analyses par pesées. Ainsi, avec 10 milligrammes de substance, il est à peu près impossible de faire un dosage exact, à l'aide de la balance ; au contraire, avec 10 ou 15 centimètres cubes de gaz, représentant un poids analogue, on pourra effectuer une très bonne analyse volumétrique, qualitative et quantitative, à la condition, bien entendu, qu'il ne s'agisse pas d'un mélange trop complexe ou présentant des difficultés exceptionnelles.

Lorsqu'on se contente d'une précision moyenne, lorsqu'on renonce à l'emploi de ces appareils de mesures exactes dont le maniement exige des précautions minutieuses, la rapidité des opérations est en général beaucoup plus grande dans les analyses de gaz que dans les analyses par pesées. Avec quelques instruments très simples, une cuve à mercure, des éprouvettes, quelques tubes gradués, quelques pipettes courbes, etc.; à l'aide de 8 ou 10 réactifs dont le maniement est des plus rapides, on arrive en fort peu de temps à distinguer la composition qualitative et quantitative de la plupart des mélanges gazeux, et l'on évite ces opérations longues et fastidieuses de l'analyse ordinaire, telles que filtrations, lavage, séchage de précipités, pesées, etc. Ajoutons à ces avantages que les réactions utilisées dans l'analyse gazométrique, sont en général très caractéristiques et ne laissent guère de doute sur la nature des produits étudiés. Souvent aussi les réactifs absorbants laissent redégager par des moyens très simples, sous l'influence de la chaleur ou d'un acide par exemple, les gaz qu'ils ont pu dissoudre, et qui, se trouvant ainsi isolés dans l'état de pureté, sont ensuite caractérisés avec la plus grande certitude.

Je n'insiste pas sur l'intérêt considérable, scientifique ou technique, que présente la connaissance exacte de certains mélanges gazeux, tel que l'air, le gaz d'éclairage, les produits de la respiration et de la combustion, etc. Dans les recherches de chimie pure, l'analyse des gaz dégagés dans une réaction et la mesure de leur volume ne doivent pas être négligées quand même leur nature serait sans intérêt; en effet, il ne faut pas oublier, que les gaz sont le complément des autres produits solides ou liquides formés; leur analyse, toujours relativement facile et rapide, est donc fort utile pour jeter la lumière sur la nature de ces produits solides ou liquides qu'on a plus spécialement en vue d'étudier.

Quelques mots maintenant sur l'ordre adopté dans cet ouvrage.

Il nous a paru inutile, et même impossible, de traiter en deux parties distinctes l'analyse qualitative et l'analyse quantitative, ainsi qu'on a l'habitude de le faire dans les ouvrages d'analyse chimique ordinaire.

En effet, dans la plupart des cas, il est impossible de déterminer la nature d'un mélange gazeux sans faire des expériences de mesure : l'examen qualitatif d'un gaz isolé nécessite même quelquefois l'emploi des tubes gradués et autres appareils mesureurs; c'est ce qui arrive, par exemple, lorsque, pour déterminer la nature d'un gaz, on est obligé de recourir à la combustion eudiométrique. Cette raison explique suffisamment pourquoi l'on est conduit à décrire simultanément les procédés d'analyse qualitative et les procédés de dosage. Cependant nous avons relégué à la fin de cet ouvrage, et dans un chapitre séparé, la description des principaux appareils de mesures précises, ceux dont il est possible de se passer dans les recherches les plus courantes.

Dans une première partie, nous étudierons donc les procédés propres à préparer, à récolter, à conserver les gaz, et les appareils usuellement employés pour effectuer ces diverses manipulations. Un second chapitre sera consacré à l'étude des réactifs, de leur préparation, de leur mode d'emploi. Puis nous repren-

drons sommairement l'étude individuelle de chaque gaz, en nous attachant spécialement aux réactions utilisées dans l'analyse.

Enfin nous aborderons la partie analytique proprement dite, c'est-à-dire les méthodes pour déterminer la nature d'un gaz isolé ou d'un mélange. D'assez longs développements seront ensuite consacrés à l'étude des instruments de mesures exactes, tels que les appareils de Bunsen, de Regnault, de Doyère, et autres plus récents. Chemin faisant, nous aurons soin de reproduire avec détails de nombreux tableaux d'analyse, montrant la marche à suivre dans les manipulations des divers instruments.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES GAZ. MANIÈRES DE LES RECUEILLIR, DE LES CONSERVER, DE LES TRANSVASER, ETC.

§ 1. — Historique

Ce n'est pas ici le lieu de retracer l'histoire des principales découvertes relatives aux gaz. Nous voulons seulement rappeler en peu de mots comment ont été imaginés les appareils propres à recueillir et à manier les fluides aériformes. Les procédés actuellement en usage paraissent aujourd'hui tellement simples qu'il semble qu'on les ait toujours connus ; et cependant, pour ne citer qu'un exemple, cette disposition élémentaire, qui consiste à conduire sous l'eau, à l'orifice d'une éprouvette renversée, le gaz dégagé dans une cornue, était encore inconnue au milieu du XVII[e] siècle.

On s'était servi, pour recueillir l'acide carbonique, de vessies adaptées au col des ballons ou matras dans lesquels avait lieu le dégagement. C'est ainsi que Wren, en 1664, récolta le gaz dégagé des matières en fermentation : à la même époque, Hook produisait et recueillait de la même manière l'acide carbonique formé par l'action de l'acide nitrique sur le carbonate de chaux des coquilles d'huîtres.

L'une des premières expériences où il soit question d'une méthode propre à la récolte d'un fluide aériforme est due à Boyle et date de la fin du XVII[e] siècle : il s'agit du gaz hydrogène, produit par l'action de l'acide sulfurique sur le fer. Voici ce passage (*Philosophical Works of Boyle*, publiés par Shaw, en 1738) :

« Un petit matras de verre, de la capacité de trois onces d'eau et pourvu d'un long col cylindrique, est rempli d'environ parties égales d'huile de vitriol et d'eau commune. Après y avoir jeté six petits clous de fer, nous fermons aussitôt l'ouverture du vase parfaitement plein, avec un morceau de diapalme, et nous plongeons le col renversé dans un autre vase renversé d'une plus grande capacité et contenant le même mélange : aussitôt nous voyons s'élever dans le vase supérieur, des bulles aériformes qui, en se rassemblant, dépriment l'eau dont elles prennent la place. Bientôt toute l'eau du vase supérieur est expulsée, et remplacée par un corps qui a tout l'aspect du lait. Ce corps est produit par l'action du liquide dissolvant sur le fer. »

Le gaz ainsi recueilli est donc l'hydrogène ; on sait d'ailleurs que Boyle n'a nullement constaté sa nature élémentaire : il ne voyait dans son expérience, si

importante d'ailleurs dans l'histoire des méthodes gazométriques, qu'un procédé pour produire artificiellement un fluide élastique ayant les propriétés de l'air commun.

Peu d'années après, Mayow reproduisait la même expérience en se servant d'une disposition analogue : il remplit entièrement un petit flacon avec de l'esprit de nitre mélangé d'eau, y introduit quelques globules de fer, et renverse ce flacon sur l'eau en évitant de laisser sortir le fer ; il voit alors un fluide aériforme s'amasser peu à peu au sommet du flacon dont l'eau est chassée par le gaz : ce gaz était ici du bioxyde d'azote impur que Mayow semble confondre avec l'hydrogène ; il a d'ailleurs obtenu celui-ci en remplaçant, dans l'expérience précédente, l'esprit de nitre par l'huile de vitriol, et a deviné que le gaz ainsi dégagé n'est pas de l'air ordinaire, bien qu'il en ait l'élasticité.

Une disposition toute semblable à celle de Boyle et de Mayow a été employée vers la même époque par Jean Bernoulli (1667-1748), qui démontra l'existence d'un gaz dans la craie, et recueillit ce gaz en se servant d'un gros tube bouché plein d'eau acidulée et renversé sur une cuve contenant le même liquide : on introduisait sous l'extrémité renversée de l'éprouvette un petit morceau de craie, et les bulles de gaz en se dégageant déplaçaient le liquide du tube.

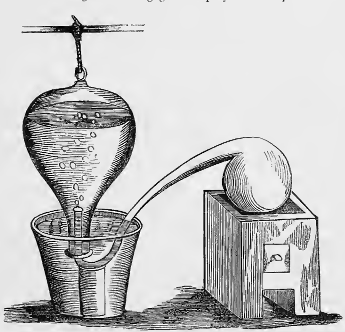


Fig. 1.

C'est à Hales, membre de la Société Royale de Londres (né en 1677, mort en 1761), qu'on doit le premier appareil permettant de récolter les gaz sur l'eau. La figure 1 (1) donne une idée de cet appareil : la forme de nos éprouvettes

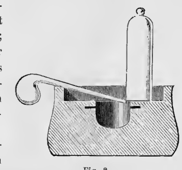
(1) Nous empruntons cette figure à l'*Histoire de la chimie*, de M. Hoefer.

ne ressemble plus guère au récipient suspendu que reproduit ce dessin; mais le principe est, comme on le voit, exactement le même que dans nos procédés actuels; le tuyau recourbé, adapté à la cornue était en plomb : c'est ce tuyau, faisant communiquer le vase où se dégage le gaz avec le vase où on le recueille qui constitue la partie importante de l'invention de Hales. Les gaz qu'il a ainsi recueillis (*Vegetable staticks, or an account of some statical experiments on the sap, etc.*, 1727 ; traduit en français par Buffon sous le titre : *Statistique des végétaux*), et qu'il obtenait en chauffant diverses matières végétales ou animales, sont assez nombreux : hydrogène, éthylène, formène, acide carbonique, acide sulfureux, azote, oxygène ; il n'a d'ailleurs reconnu la nature d'aucun de ces corps, et les a envisagés comme de l'air atmosphérique modifié par la présence de particules diverses qui lui communiquent certaines propriétés, telle que l'inflammabilité, etc. (1).

Avec Priestley, l'art de récolter le gaz fit d'importants progrès. Il a décrit une cuve à eau de forme commode, désignée sous le nom de *pneumato-chimique*. C'est aussi lui qui eut l'idée de recueillir les gaz sur le mercure; cette heureuse modification devait lui permettre plus tard d'isoler plusieurs gaz solubles dans l'eau, tels que l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque.

Lavoisier, dans son *Traité élémentaire de chimie*, a consacré un chapitre à la description des appareils gazométriques, et aux méthodes de mesure du poids et du volume des substances aériformes. Voici quels étaient à l'époque de l'illustre chimiste, les principaux procédés employés dans les manipulations des gaz.

La cuve à eau, qui est celle de Priestley, ne présente rien de bien particulier, et rappelle beaucoup celles qu'on trouve encore dans nos laboratoires. Pour recueillir les gaz, Lavoisier se sert de cloches de cristal : il les conserve ou les transporte d'un appareil à l'autre, sur des plateaux garnis de rebords, et munis de deux anses. La cuve à mercure est construite en marbre, et sa forme est également peu différente de celle de nos cuves actuelles; il y manque cependant les trous profonds pour enfoncer les tubes gradués, et les rainures destinées à recevoir l'extrémité des tubes amenant les gaz. La figure 2 montre comment on disposait la cloche et la cornue dans une préparation de gaz.


Fig. 2.

Pour opérer sur le mercure, Lavoisier conseille de se servir de cloches épaisses et d'un petit diamètre, ou de tubes de cristal élargis par le bas : ce sont ces tubes qu'on appelait alors des *eudiomètres*.

(1) Peu d'années avant, Moitrel d'Élément avait indiqué les procédés convenables pour manier et transvaser les gaz dans l'eau, comme on transvase les liquides dans l'air. Il a décrit, en effet, dans une brochure publiée en 1719, diverses expériences *Sur la manière de rendre l'air visible par l'eau*, etc.; *Sur la manière de mesurer l'air par pintes, ou telle autre mesure qu'on voudra, pour faire voir que l'air est une liqueur que l'on peut mesurer comme les autres liqueurs.*

Lavoisier a également imaginé un appareil nommé par lui *gazomètre*, et destiné dans le principe à fournir un courant régulier de gaz oxygène pour des expériences de fusion. Cet appareil, qu'il serait trop long de décrire ici, consiste essentiellement en une cloche ou réservoir d'air plongeant dans un vase cylindrique rempli d'eau ; le sommet de la cloche est suspendu à une chaîne fixée à l'extrémité d'un fléau de balance ; l'autre extrémité du fléau porte un plateau sur lequel on place des poids ; par un mécanisme facile à saisir, la cloche s'enfonce plus ou moins et laisse sortir par un tuyau le gaz qu'elle renferme : une disposition ingénieuse permet de mesurer le débit ; cet appareil en somme diffère peu de ceux que nous employons aujourd'hui pour conserver l'oxygène.

Après avoir décrit les procédés convenables pour graduer les cloches et autres appareils de mesures, les corrections à faire aux volumes observés pour les changements de pression et de température, les méthodes de mesure de la densité des gaz, Lavoisier donne aussi le résumé d'une méthode générale pour séparer les unes des autres les différentes espèces de gaz : il conseille d'abord de faire agir sur le mélange gazeux placé dans une cloche sur la cuve à mercure, de l'eau en petite quantité ; ce qui détermine l'absorption des gaz acide sulfureux, acide muriatique et ammoniaque ; si l'on n'observe qu'une faible absorption on peut soupçonner la présence de l'acide carbonique ; on le vérifie au moyen de l'alcali caustique ; après chaque absorption successive, on a soin de coller sur la cloche des marques en papier que l'on vernit ensuite pour les protéger contre l'action de l'eau ; à l'aide de ces repères, on pourra déterminer ultérieurement les volumes successifs de gaz absorbés. Ces absorptions terminées, on remplace par de l'eau le mercure qui remplit la cloche, on la transporte sur la cuve à eau et on puise plusieurs échantillons du gaz restant pour le soumettre à diverses épreuves, voir s'il est inflammable, s'il entretient la combustion ou s'il l'empêche, s'il brûle avec explosion, s'il donne des vapeurs rouges avec le bioxyde d'azote, etc. ; pour doser l'oxygène, on peut employer le sulfure de potassium qui absorbe lentement ce gaz ; pour doser l'hydrogène, on a recours à la combustion dans l'eudiomètre de Volta, et on vérifie s'il s'est formé de l'acide carbonique, ce qui démontre la présence du carbone dans le gaz brûlé ; enfin le gaz nitreux (bioxyde d'azote), est approximativement dosé par le changement de volume qu'y produit l'addition d'oxygène (1).

On voit que tous ces procédés sont à bien peu de chose près, ceux auxquels on a recours encore aujourd'hui. Lavoisier, d'ailleurs, prévoit, avec sa sagacité ordinaire, les difficultés qui peuvent se rencontrer dans l'analyse des mélanges gazeux complexes ; car il ajoute : « Ces exemples généraux suffisent pour donner une idée de ce genre d'opération. Un volume entier ne suffirait pas si l'on voulait prévoir tous les cas. L'analyse des gaz est un art avec lequel il faut se familiariser ; mais comme ils ont la plupart de l'affinité les uns avec les autres, il faut avouer qu'on n'est jamais sûr de les avoir entièrement séparés. » Malgré les pro-

(1) Cette méthode d'analyse est due à Priestley, qui se servait du bioxyde d'azote pour déterminer la pureté de l'air ; il dit avoir ainsi observé des différences entre la composition de l'air ordinaire et celle de l'air où s'étaient accumulés les produits de la respiration. Priestley n'a pu d'ailleurs donner l'explication de cette réaction, puisqu'il a toujours méconnu le rôle de l'azote dans l'air atmosphérique.

grès des méthodes analytiques, nous pouvons encore aujourd'hui faire les mêmes restrictions.

§ 2. — Récolte des gaz

1. Les appareils, destinés à récolter les gaz sont de formes très variées, selon les circonstances et les milieux divers dans lesquels ces gaz doivent être recueillis.

L'opération est des plus simples, lorsqu'il s'agit de puiser de l'air ou tout autre gaz remplissant une cavité facilement accessible. Si l'on veut récolter un faible volume de gaz, on se sert de tubes de verre dans lesquels on a fait d'avance le vide aussi complètement que possible, à l'aide de la pompe de Sprengel. Ces tubes portent un étranglement capillaire (fig. 3) qu'on scelle au chalumeau, lorsque le vide est produit : il est bon de laisser à la pointe effilée une longueur de 2 ou 3 centimètres. On casse cette pointe dans l'espace où l'on veut recueillir le gaz, et lorsque le tube est rempli, on referme la pointe effilée à l'aide du chalumeau, ou simplement en plongeant la pointe dans la flamme d'une lampe à alcool. Pour transporter sans accidents de pareils tubes, il suffit de protéger la pointe effilée en la coiffant avec un bouchon de liège.

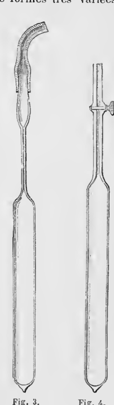


Fig. 3. Fig. 4.

On peut également employer des tubes munis d'un bon robinet de verre (fig. 4). Ces robinets, lorsqu'ils sont bien construits, sont aussi hermétiques qu'un tube scellé : il faut seulement veiller à ce que la mince couche de suif dont on enduit la clef du robinet, forme, lorsque la clef est enfoncée, une surface continue, sans fissures et bien transparente.

Pour recueillir de plus grandes quantités de gaz, on emploie généralement des ballons sur le col desquels on a mastiqué une garniture métallique terminée par un robinet (fig. 5).

Fig. 5.

Le meilleur appareil pour faire un vide complet dans de tels tubes ou ballons,

est la pompe de Sprengel (fig. 6); mais l'opération est fort longue, lorsqu'il s'agit d'épuiser des volumes un peu considérables; on l'abrège en faisan, d'abord le vide aussi complètement que possible à l'aide d'une trompe à eaut ou d'une machine pneumatique : la machine à glace de Carré est le plus

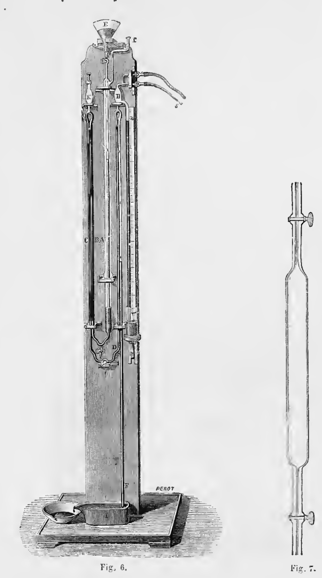


Fig. 6. Fig. 7.

simple et le moins coûteux des appareils de ce genre; elle permet, en peu d'instants, de faire le vide, à 1 ou 2 millimètres près, dans des ballons de plusieurs litres.

Dans le cas où l'on ne dispose pas d'une machine assez efficace pour faire le vide complètement, on a soin de noter la pression à laquelle le tube a été fermé,

et on tient compte, dans l'analyse ultérieure, de la petite quantité d'air qui est restée dans le tube.

Il est important de sécher avec grand soin l'intérieur des tubes ou ballons : le procédé le plus commode pour achever la dessiccation des parois intérieures du verre, consiste à faire le vide, puis à laisser rentrer de l'air sec, et à répéter ces deux opérations un certain nombre de fois.

Quelquefois encore on se sert de tubes à deux robinets, dans lesquels il est inutile de faire le vide (fig. 7) : On ouvre les deux robinets, et, à l'extrémité de l'un, on ajuste un appareil aspirateur (au besoin, on se sert d'une poire en caoutchouc, ou même on aspire avec la bouche). L'air contenu dans le tube se trouve ainsi balayé et remplacé par le gaz; on ferme ensuite les deux robinets. Par un procédé analogue, on peut remplir des ballons à col étranglé, dont on aspire l'air par le moyen d'un tube plongeant jusqu'au fond du ballon. Après un nombre d'aspirations suffisant tout l'air se trouve remplacé par le gaz ambiant; on retire doucement le tube, on ferme avec un bouchon le col du ballon, et on scelle à la lampe l'étranglement : pendant le chauffage, il faut soulever légèrement le bouchon, de manière à empêcher une augmentation de pression capable de produire une soufflure à l'endroit où le verre se ramollit.

Dans beaucoup de cas, lorsqu'on se propose seulement le dosage d'un gaz existant en très petite quantité dans un mélange, il est inutile de recueillir le mélange lui-même. On se sert alors d'un aspirateur débitant un volume d'eau connu, et aspirant un égal volume de gaz : ce gaz circule dans des tubes contenant des réactifs appropriés, dont on peut déterminer l'augmentation de poids, ou sur lesquels on effectue des titrages convenables : ces dispositions bien

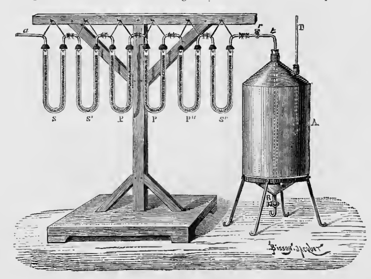


Fig. 8.

connues sont employées, par exemple, au dosage de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'ozone dans l'air, etc.

La figure 8 représente une disposition de ce genre (dosage de l'acide carbo-

nique et de la vapeur d'eau dans l'air). L'aspirateur le plus généralement employé est un vase de tôle A de 50 ou 100 litres entièrement rempli d'eau; la tubulure inférieure R est garnie d'un tube à robinet dont l'extrémité est recourbée pour empêcher la rentrée de l'air pendant la sortie de l'eau. Un tube t amène les gaz aspirés : ce tube plonge jusque vers le fond du vase, de sorte que l'écoulement se fait, comme dans un vase de Mariotte, avec une vitesse constante. La tubulure T est destinée à l'introduction d'un thermomètre.

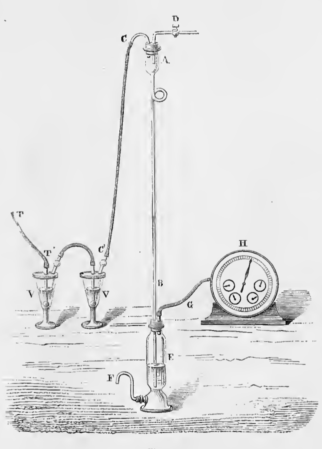


Fig. 9.

L'évaluation du volume de l'air aspiré doit être faite avec les corrections ordinaires : si V est le volume de l'eau débitée, t la température de l'air à son arrivée dans l'aspirateur, H la hauteur barométrique à la fin de l'expérience, f la tension maximum de la vapeur d'eau à la température t; le volume d'air sec ramené à zéro et à la pression 760 sera

$$\frac{V(H-f)}{0,760(1+\alpha t)}.$$

Lorsqu'on doit faire passer dans les tubes ou flacons à réactifs de très grandes quantités de gaz, il est quelquefois avantageux d'employer comme aspirateur une petite trompe à eau, et de mesurer à l'aide d'un compteur le volume de gaz entraîné. Dans l'appareil de la figure 9, l'aspiration est produite par un courant d'eau, débité par le robinet D et tombant dans le tube AB; l'air est aspiré en C, et traverse les appareils laveurs VV. Le vase EF sert à l'écoulement de l'eau, tandis que l'air aspiré passe par un compteur H qui en mesure le volume : cette disposition a été appliquée à l'Observatoire de Montsouris pour le dosage de l'acide carbonique dans l'air. La mesure exacte du volume d'air employé présente d'ailleurs, dans ce système, quelques difficultés, ainsi que l'a fait observer M. Reiset.

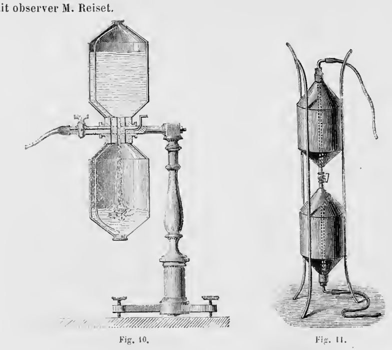


Fig. 10. Fig. 11.

L'aspirateur à retournement, imaginé par M. Isidore Pierre, permet d'aspirer une quantité indéfinie de gaz à l'aide d'une quantité d'eau limitée. Cet appareil (fig. 10) se compose de deux réservoirs superposés d'égale capacité; ils peuvent osciller sur des tourillons, ce qui permet de placer alternativement chaque réservoir au sommet; l'eau contenue dans le réservoir supérieur s'écoule dans le réservoir inférieur; lorsque celui-ci se trouve rempli, on arrête un instant l'opération et on retourne le système; le réservoir inferieur, placé maintenant au sommet, fonctionne en sens inverse et laisse écouler l'eau qu'il contient. L'axe autour duquel oscillent les réservoirs est muni de tubes servant au dégagement du gaz : La figure fait aisément comprendre ce mécanisme. Il est évident que le volume de gaz employé dans une opération est égal au volume de l'eau multiplié par le nombre des retournements.

La figure 11 représente un autre appareil du même genre.

2. Lorsqu'il s'agit de recueillir des gaz dans un milieu à température plus élevée que celle de l'air ambiant, différentes précautions doivent être prises.

L'appareil, représenté dans la figure 12, a été employé pour puiser des gaz dans des cratères de volcans. Une petite cuve à mercure est fixée à une tige verticale T. Une autre tige *f'*, *f''*, *f'''*, munie d'une pince *f*, sert de support à un tube de verre : cette tige peut se mouvoir le long de la tige T, et s'y fixer à diverses hauteurs, grâce à la vis de serrage V. On prépare un tube à pointe effilée, et on le scelle après y avoir fait le vide. Ce tube est serré dans sa pince, la pointe en bas et en dehors du mercure. On descend tout le système dans la cavité où l'on veut puiser le gaz : par une manœuvre très simple, on choque la pointe effilée du tube contre la petite plaque métallique P; cette pointe se brise et le gaz se

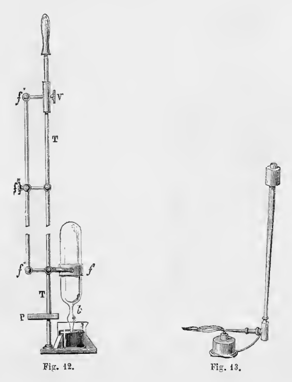


Fig. 12. Fig. 13.

précipite dans le tube; on tourne alors la tige mobile de manière à faire plonger dans le mercure la pointe ouverte du tube scellé. On peut ensuite retirer l'appareil, sans qu'il y ait à craindre aucune rentrée d'air lorsque le tube revient au contact de l'air froid. Il ne reste plus qu'à sceller le tube avec un chalumeau; à cet effet, on a eu soin de ménager un étranglement en *b*, au-dessus de la petite colonne de mercure soulevée.

Pour sceller au chalumeau de pareils tubes, il est commode, dans le cas où l'on a pas à sa disposition un outillage de laboratoire, d'employer la disposition bien connue représentée figure 13. C'est un chalumeau ordinaire portant sur sa courte branche une tige métallique un peu flexible qui maintient la petite lampe

à huile ou à alcool. Grâce à cette disposition, on conserve les deux mains libres pour manier le tube que l'on veut fermer. Pour maintenir facilement avec les dents le chalumeau et sa lampe, il convient d'entourer l'embouchure avec un bouchon de liège percé.

Les gaz qui se dégagent des hauts fourneaux, des cheminées d'usine, etc., peuvent être recueillis au moyen d'appareils aspirateurs mis en communication avec des tubes de platine ou de terre, dont l'extrémité plonge dans les flammes ou milieux à haute température que l'on se propose d'étudier. Si l'on recueille le gaz dans l'aspirateur même, et non dans des tubes placés sur le trajet du gaz, il est bon de recouvrir d'une légère couche d'huile l'eau de l'aspirateur de manière à protéger le gaz emmagasiné contre l'action dissolvante de l'eau.

Lorsqu'on se sert de cette disposition pour puiser des gaz dans une flamme, les phénomènes de recombinaison des produits dissociés empêchent d'obtenir des mélanges gazeux ayant exactement la composition de ceux qui existent réellement dans la flamme : il faut alors recourir à divers artifices permettant de de refroidir instantanément les produits gazeux aspirés, de manière à prévenir toute recombinaison ultérieure; citons par exemple l'appareil imaginé par H. Ste-Claire Deville pour étudier la flamme de l'oxyde de carbone : Le jet de gaz enflammé enveloppe un tube métallique parcouru par un courant d'eau froide; un petit orifice est ménagé dans ce tube, à la partie que vient effleurer la flamme : le courant d'eau détermine une aspiration, et le gaz entraîné, immédiatement refroidi, est recueilli dans une éprouvette sur une cuve à eau (voyez *Oxyde de Carbone*. p. 87).

3. Rien n'est plus simple, en général, que de récolter les gaz qui se dégagent des sources minérales : La figure 14 représente une disposition pouvant servir à cet usage : un tube ou éprouvette, de 50 à 60 centimètres cubes, étiré près de l'ouverture, est fixé au col d'un entonnoir par le moyen d'un bouchon ou d'une bague en caoutchouc; si l'on veut avoir une plus grande quantité de gaz, on se sert d'un ballon à col étranglé. Il suffit de remplir tout le système avec l'eau même de la source, et de l'enfoncer verticalement; le gaz s'amasse dans l'entonnoir et déplace l'eau du tube. Comme on peut craindre en opérant de cette manière que l'air enfermé d'abord dans l'appareil n'ait altéré la composition du gaz dissous dans l'eau, et que par suite cette eau dont le tube est rempli ne soit capable d'exercer sur le gaz à recueillir une action dissolvante particulière, on retourne l'appareil au milieu de l'eau, de manière à évacuer le gaz déjà recueilli; l'entonnoir et le tube se remplissent de nouveau, on les remet dans la position première, et on recueille une nouvelle quantité de gaz, qui cette fois peut être considérée comme ayant exactement la composition du gaz dégagé par la source. Lorsque le remplissage est effectué, on soulève le tube au-dessus du niveau de l'eau et on scelle à la lampe la partie étranglée.



Fig. 14.

La disposition de la figure 15 est employée pour puiser des gaz dans les pa ties

profondes et difficilement accessibles de certaines sources : elle peut aussi servir à la récolte des gaz dégagés par la vase des marais. C'est un entonnoir B entouré à sa base d'un anneau de plomb A servant de lest; le col de cet entonnoir est relié à un tuyau d'étain, d'une longueur suffisante, et terminé par un robinet. Après le

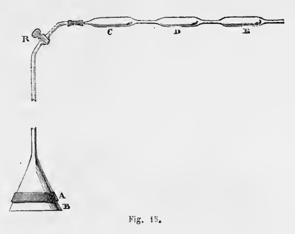


Fig. 15.

robinet viennent des tubes effilés, réunis entre eux par des tubes en caoutchouc. On enfonce l'entonnoir dans l'eau jusqu'à la profondeur nécessaire, et on remplit d'eau l'appareil, jusqu'au robinet, par aspiration : les gaz se rassemblent dans l'entonnoir et dans le tube. Lorsque tout est plein, on ouvre lentement le robinet : La pression extérieure de l'eau déplace le gaz et le force à traverser les tubes effilés; quand ceux-ci ont été suffisamment balayés par le courant de gaz, on les détache l'un après l'autre, et on les scelle au chalumeau avec les précautions ordinaires.

La figure 16 montre une autre disposition employée par Hoffman pour récolter

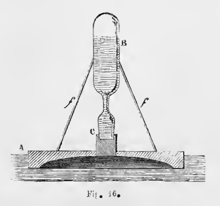


Fig. 16.

des gaz à la surface de l'eau. A est un flotteur de bois dont la partie inférieure est concave : ce flotteur porte un tube étranglé B, soutenue par des tiges *f*, *f*, et fixé à l'ouverture centrale du flotteur par une bague en caoutchouc épais C ; ce

tube étant rempli d'eau, on redresse l'appareil et on le laisse flotter à la surface de l'eau : les gaz se rassemblent peu à peu dans la concavité et de là montent dans le tube B.

4. Pour extraire les gaz dissous dans les liquides, on a recours à l'ébullition ou à l'action du vide. La figure 17 représente l'appareil bien connu à l'aide

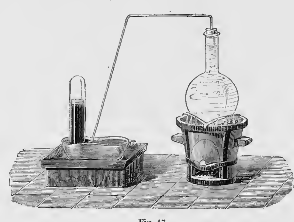


Fig. 17.

duquel on recueille par l'ébullition les gaz dissous dans l'eau. Cette manière d'opérer présente divers inconvénients ; comme le ballon est entièrement plein de liquide ainsi que le tube abducteur, l'ébullition se produit plus ou moins difficilement : une certaine quantité de liquide passe forcément dans l'éprouvette et redissout une partie des gaz qui s'y sont déjà rassemblés ; il est donc difficile de faire par ce procédé des mesures exactes.

On évite en grande partie le passage de l'eau dans l'éprouvette en opérant comme il suit (fig. 18). A est un ballon entièrement rempli de l'eau à examiner ; il est relié, par un caoutchouc épais B muni d'une pince P, à un long tube CEF qui porte un renflement en C ; ce renflement est en partie rempli d'eau que l'on fait bouillir (la pince P étant serrée). Lorsque tout l'air est chassé de la boule et du tube EF, on des-

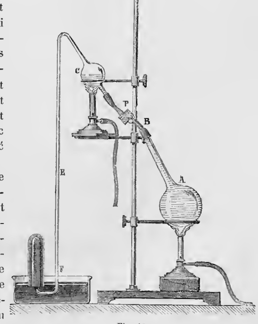


Fig. 18.

serre la pince P, on fait bouillir pendant un temps suffisant le liquide du ballon A ; le gaz qui se dégage est recueilli sur le mercure et analysé.

L'emploi du vide donne des résultats beaucoup plus précis ; on se sert généralement, pour faire le vide, de la pompe à mercure d'Alvergniat. On ajuste à l'extrémité du tube de la pompe à mercure un robinet de verre à trois voies (fig. 19) relié par un caoutchouc à vide avec un ballon B. La clef du robinet étant tournée comme l'indique la figure, on fait le vide complètement dans tout l'appareil ; puis on fait plonger la pointe C dans le liquide à étudier, et on tourne le robinet vers la gauche, de 90°. Le liquide se précipite dans le vide du ballon ; rétablissant alors le robinet dans sa première position, on fait de nouveau manœuvrer la pompe pour extraire les gaz et les recueillir dans une éprouvette sur la petite cuve qui surmonte la grosse boule servant de chambre barométrique. On s'arrête lorsque le liquide ne fournit plus de gaz et que le baromètre indique le vide complet, à la tension près des vapeurs émises par le liquide. En général on active le dégagement en soumettant le ballon B à une douce chaleur, 25 ou 30 degrés par exemple. Il est difficile d'empêcher un peu de liquide de distiller du ballon vers la pompe à mercure ; cependant on obvie presque entièrement à cet inconvénient en refroidissant le col du ballon, au moyen d'un manchon en caoutchouc mince, qu'on fixe au bas du col par une ligature, et dans lequel on verse de l'eau froide.

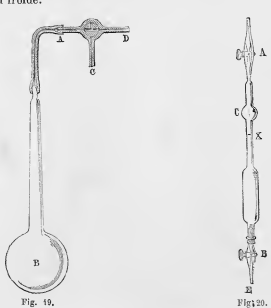


Fig. 19. Fig. 20.

Quelques difficultés se présentent lorsqu'il est nécessaire de maintenir à l'abri de l'air le liquide dont on veut extraire les gaz. Il faut alors prendre certaines précautions spéciales.

Divers artifices ont été proposés notamment pour l'extraction des gaz du sang : citons la disposition suivante décrite par M. A. Gautier. Le récipient (fig. 20) est un tube à deux robinets d'environ 100 cent. cubes. On fait le vide dans ce

tube, et on remplit d'une solution bouillie de sel marin à 20 0/0 le tube depuis E jusqu'à la clef du robinet. On plonge alors l'extrémité E dans la solution saline, et en ouvrant doucement le robinet B, on laisse pénétrer 10 ou 15 centimètres cubes de cette solution : la mesure de ce volume se fait aisément, si la solution a été placée dans un tube gradué. Ajustant alors, par une canule pleine d'eau,

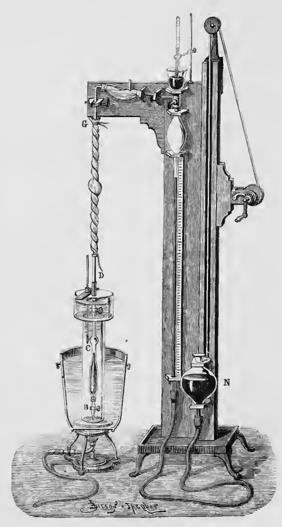


Fig. 21.

l'extrémité E avec la veine de l animal, on ouvre avec précaution le robinet B de manière à faire entrer le sang ; on s'arrête quand la mousse qui se produit atteint le niveau X. Le sommet A du tube est alors relié avec la pompe à mercure, par l'intermédiaire d'un long tube GD (fig. 21) qu'on a préalablement rempli de mercure, en relevant la boule N de la pompe et en ouvrant les robinets de celle-

ci ; quand la jointure est faite, on incline le vase CB et le tube GD, la boule N étant en bas, de manière à faire repasser dans la pompe le mercure du tube GD; il ne reste plus alors qu'à ouvrir le robinet supérieur et à procéder à l'extraction du gaz par des manœuvres successives du réservoir N. On active le dégagement en chauffant le tube AB à 35° ou 40°. Un chiffon imbibé d'éther maintient le tube GD à basse température et empêche la distillation de la vapeur d'eau vers la pompe. Il se forme souvent dans ces expériences une mousse fort gênante; on l'empêche de se produire au moyen d'une goutte d'huile introduite à l'avance dans la boule C du récipient. La mesure du liquide employé se fait après l'extraction : on défalque du volume contenu dans le tube AB le volume de solution saline introduite pour empêcher la coagulation.

La figure 22 représente un appareil du même genre employé au Laboratoire municipal, pour l'extraction des gaz contenus dans des boues. A gauche est représenté le tube récipient dans lequel on introduit la matière, après avoir fait le vide dans tout le système. Ce tube est refroidi ; il communique avec un autre récipient où se condense la vapeur d'eau entraînée ; enfin, avant d'arriver à la pompe à mercure, les gaz traversent un tube en U à acide sulfurique, qui achève de les dessécher.

5. On a souvent à recueillir les gaz contenus dans des tubes scellés, où l'on a produit diverses réactions. Si l'on suppose que la pression doit être considérable (le cas se présent fréquemment, par exemple lors de l'hydrogénation des matières organiques par l'acide iodhydrique), on a soin, en fermant le tube scellé, de l'étirer en pointe très fine ; pour ouvrir ensuite de pareils tubes, on chauffe avec précaution la pointe, de manière à déterminer une soufflure très-fine; immédiatement, on transporte le tube sous le mercure de la cuve, et on en place la pointe sous l'ouverture d'une éprouvette remplie de mercure où le gaz se rassemble peu à peu. On peut aussi coiffer la pointe du tube avec un caoutchouc étroit et amener ainsi plus commodément le gaz jusqu'à la cuve. Par ce procédé, on perd une certaine quantité du gaz; cette quantité peut être fort petite si la pointe a été bien faite (1); cependant, si l'on veut recueillir la totalité du gaz contenu dans un pareil tube, on l'introduit sous le mercure, et on en casse la pointe en l'appuyant contre la paroi interne d'une éprouvette : si cette manœuvre est faite trop brusquement, et si l'ouverture est trop grande, il est à craindre que le tube entier ne vole en éclat ; le danger de blessures graves pour l'opérateur n'est en général pas très grand, grâce au mercure qui amortit le choc ; ce mercure est souvent en partie projeté au dehors. Il est toujours prudent d'entourer les tubes d'un linge serré, qui empêche les projections d'éclats de verre.

On peut encore coiffer la pointe effilée des tubes scellés avec un bout de tube de caoutchouc, adapté à un tube de dégagement court et étroit ; après avoir pris les précautions ordinaires, et entouré le tube d'un linge pour éviter les projections du verre en cas d'accident, on casse la pointe effilée à l'intérieur du tube en caoutchouc ; le gaz se dégage et se rassemble dans une éprouvette sur la cuve.

(1) On arrive, avec un peu d'habitude, à produire des soufflures tellement fines à la pointe du tube, que le gaz, malgré sa grande pression, met un temps considérable à se dégager. La perte est alors minime.

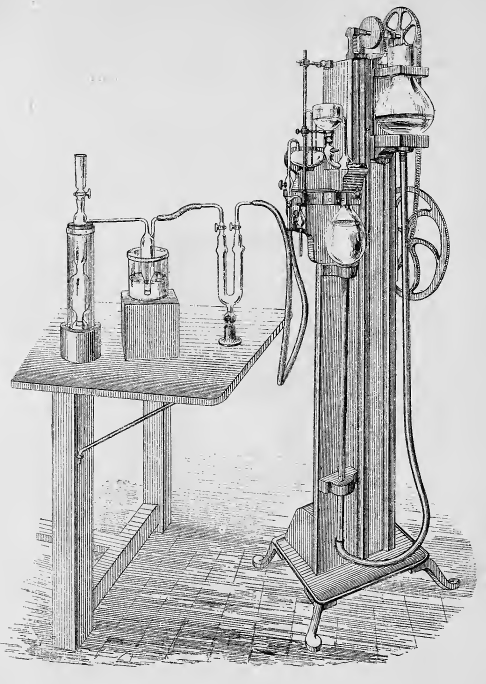


Fig. 22.

Quand l'expansion du gaz est trop grande, il arrive que le caoutchouc et le tube sont projetés en avant ; ces petits accidents sont faciles à prévoir et à empêcher.

Lorsqu'on présume que l'analyse des gaz recueillis pourra être entravée par la présence de l'air contenu dans les tubes scellés, on remplit ceux-ci, avant de les fermer, avec un gaz inerte facilement absorbable, généralement l'acide carbonique ; on peut aussi faire le vide dans les tubes avant la fermeture, ce qui a 'avantage de diminuer la pression ultérieure.

§ III. — De la cuve à mercure.

1. La cuve à mercure est l'instrument essentiel de toutes les manipulations relatives aux gaz ; nous dirons donc quelques mots sur les dimensions et la forme qu'on peut lui donner.

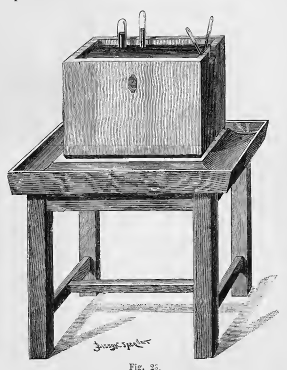


Fig. 25.

Une cuve à mercure est d'autant plus commode qu'elle est plus grande ; ses dimensions seront suffisantes lorsqu'on pourra y remplir et y manier aisément des flacons d'un litre, et y immerger verticalement des éprouvettes de 25 centimètres de longueur. Une telle cuve, ayant la forme décrite ci-dessous, renferme de 16 à 20 litres de mercure ; il est donc utile d'avoir à sa disposition environ 25 litres de mercure, de manière à pouvoir en réserver toujours une certaine quantité pour le fonctionnement des divers appareils, tels que pipettes, eudiomètres, pompes à mercure, etc.

La cuve est généralement taillée dans un gros bloc de pierre : voici les dimensions d'une cuve dont l'usage nous paraît commode (fig. 23 et fig. 24, plan) :

La forme est celle d'un prisme droit à base rectangulaire : la base a $0^{m},54$ de long sur $0^{m},44$ de large ; la hauteur est de $0^{m},38$, l'épaisseur des parois de $0^{m},045$.

La partie profonde BB est placée au milieu (fig. 24) entre deux parties pleines, servant de banquettes. Les bords extérieurs dépassent de 4 à 5 centimètres le niveau du métal. Il est avantageux que ces bords soient plats, et non arrondis, comme on les fait souvent, afin que l'opérateur puisse y poser, à sa portée, des verres et autres menus objets. La partie creuse BB est profonde de $0^{m},24$ environ, et longue de $0^{m},41$; la profondeur doit être partout égale ; souvent le fond de la cuve est relevé sur un des côtés : c'est une mauvaise disposition, qui n'a pour but que d'économiser un peu de mercure, et qui peut occasionner divers accidents, lorsqu'on veut retourner sous le mercure de grands flacons ou des éprouvettes un peu longues.

Les parties pleines ou banquettes, longues de $0^{m},45$ et larges de $0^{m},10$ sont creusées de rainures *d d d d*, profondes et larges d'un centimètre, dans lesquelles se logent les extrémités des tubes de verre amenant les gaz que l'on veut recueillir sur la cuve. Dans la paroi verticale des banquettes, à un ou deux centimètres du bord, on pratique quelquefois des rainures permettant de fixer entre les deux parties pleines une planchette avec trous formant entonnoirs (comme on le fait généralement dans les cuves à eau) ; cette disposition n'est que rarement utilisée.

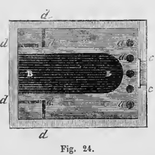


Fig. 24.

La quantité de mercure contenue dans une cuve ayant les dimensions que nous venons d'indiquer est suffisante pour que, les banquettes étant recouvertes normalement par une couche de 2 à 3 centimètres de mercure, elles restent encore immergées lorsqu'on enlève un litre, ou plus, de liquide : ce point est important ; il faut en effet que l'on puisse conserver sur la cuve un certain nombre d'éprouvettes ou de flacons renversés et pleins de mercure, sans que la soustraction de ce métal fasse notablement baisser le niveau. Trop de mercure est aussi un inconvénient ; car alors, les éprouvettes, si elles sont un peu trop remplies de gaz, perdent leur stabilité et se renversent facilement.

A l'extrémité du bloc sont creusés cinq trous, de $0^{m},032$ de diamètre et de $0^{m},25$ de profondeur : même si la partie creuse BB n'avait pas la grande profondeur que nous avons indiquée plus haut, il serait très utile de conserver au bloc de pierre une hauteur suffisante pour donner à ces trous une profondeur d'au moins $0^{m},25$: il importe en effet qu'on puisse y enfoncer verticalement, et y immerger *complètement* des tubes gradués de 50 centimètres cubes, ayant une longueur de $0^{m},20$ à $0^{m},25$.

L'un de ces trous est placé juste en regard de la plaque de verre *cc* ; c'est là que se font les lectures sur les tubes gradués : les autres trous servent à déposer provisoirement d'autres tubes que l'on veut conserver pendant le cours des opérations.

La plaque de verre *cc* à travers laquelle se font les lectures est longue de $0^m,10$, et épaisse de $0^m,005$: elle doit être scellée dans l'échancrure de la pierre, de manière que sa surface intérieure soit exactement dans le même plan que la surface intérieure de la cuve. Lorsqu'elle est placée dans l'épaisseur même de l'échancrure (et c'est ce que les constructeurs font généralement), le nettoyage du mercure est rendu beaucoup plus difficile, car la baguette de verre avec laquelle on effleure la surface du métal pour le nettoyer, ne peut pénétrer dans le petit renfoncement derrière lequel se trouve la plaque; les impuretés s'y accumulent et ne peuvent être enlevées facilement.

La cuve à mercure est posée sur un bâti de bois assez solide pour supporter 350 à 400 kilogrammes (fig. 23). Le plateau sur lequel repose la pierre, déborde autour d'elle de façon à former une sorte de gouttière, peu profonde et large de $0^m,15$; dans cette gouttière s'accumulent le mercure projeté au dehors de la cuve, et les résidus provenant du raclage de la surface métallique. Cette gouttière qui doit être imperméable au mercure, est taillée dans un bois bien sec, et les morceaux sont assemblés avec soin; au besoin, on bouche avec du mastic les fissures qui s'y produisent par suite du retrait presque inévitable du bois. Quelquefois, le sommet de la cuve est entouré par une tablette de bois légèrement creuse, qui sert à la fois de gouttière pour recueillir les projections de mercure, et de table pour déposer les divers instruments qu'on doit avoir à portée de la main. Cette disposition est assez commode, à la condition que sur le côté où se tient l'opérateur, la tablette soit assez étroite pour qu'on puisse plonger facilement les bras au milieu de la cuve.

La hauteur des pieds du support doit être telle que l'on puisse travailler debout; c'est-à-dire que la surface du mercure doit être à une hauteur d'environ 1^m ou $1^m,10$.

S'il est possible, on placera la cuve au milieu de la pièce de manière qu'on puisse l'aborder de tous les côtés; on laissera tout au moins trois de ses côtés accessibles, et l'on évitera cette disposition des plus incommodes, qu'on rencontre encore dans beaucoup de nos amphithéâtres, et qui consiste à placer la cuve au milieu même de la table d'expériences.

2. Différentes autres formes de cuves à mercure sont encore usitées dans certains cas : on emploie par exemple de petites cuves en porcelaine, en bois ou en fonte, qui sont facilement transportables et qui permettent de recueillir à l'extrémité d'un appareil de petites quantités de gaz; un grand nombre d'instruments spéciaux ont des cuves à mercure de formes particulières, comme celles des appareils de Regnault, de Bunsen, de Doyère, de la trompe de Sprengel, etc. Nous les décrirons en temps et lieu. Une éprouvette à pied, dont la partie supérieure est élargie, peut aussi dans quelques cas servir de cuve à mercure. Une cuve profonde, formée d'un tube de fonte étroit, d'un mètre de long, terminé au sommet par une partie plus évasée, rend des services, dans certaines expériences où l'on veut opérer sous pression réduite ou dans le vide barométrique; une telle cuve sert par exemple à la mesure des tensions de vapeurs, à l'examen spectroscopique de l'étincelle au sein des gaz raréfiés, etc. On peut employer pour ces usages la cuve profonde qui sert dans les cabinets

de physique pour démontrer la loi de Mariotte sous les pressions inférieures à la pression atmosphérique.

Le petit appareil suivant permet de recueillir des échantillons de gaz sur le mercure, sans employer aucune espèce de cuve (fig. 25); c'est un tube, fermé au sommet, courbé à sa base. On le remplit entièrement de mercure; après l'avoir renversé, on introduit par l'extrémité ouverte, le tube à dégagement amenant le gaz; le mercure déplacé est recueilli dans une cuvette, et le gaz qui remplit le tube-éprouvette est protégé contre le contact de l'air par le mercure qui reste dans la partie courbe. Cet appareil peut rendre service dans le cas où l'on ne dispose que d'une faible quantité de mercure.

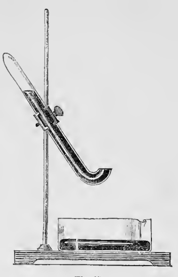
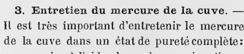



Fig. 25.

3. Entretien du mercure de la cuve. — Il est très important d'entretenir le mercure de la cuve dans un état de pureté complète: on y arrive à l'aide de quelques précautions très simples.

En général le mercure que l'on trouve dans le commerce est assez pur, pour qu'on puisse, après une simple filtration sur un entonnoir effilé, l'employer tel quel aux différents usages de l'analyse des gaz; cependant il est utile de l'agiter au préalable avec de l'acide sulfurique concentré. Quelquefois il est nécessaire d'avoir recours aux procédés ordinaires de purification, distillation ou traitement par l acide azotique. La distillation s'effectue commodément dans une cornue de fer (potiche à mercure, à laquelle on visse un tube à dégagement en fer). — Le traitement par l'acide nitrique concentré est plus simple et plus efficace que la distillation. Une certaine proportion de mercure, se dissout, il est vrai; mais l'azotate mercureux ainsi formé peut servir aussi bien que l'acide nitrique à la purification d'une nouvelle dose de mercure. On se contente quelquefois de purifier le mercure, en le mettant en contact, dans des vases à grande surface, avec de l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide nitrique.

Une fois la cuve remplie de mercure pur, il s'agit de le conserver dans cet état. On y parvient aisément en nettoyant la surface à l'aide de petits carrés de papier gris, dont on a toujours une ample provision autour de la cuve, et avec lesquels on éponge, chaque fois qu'il est nécessaire, les divers liquides répandus sur le métal pendant les opérations analytiques. Quand la surface est sèche, on achève de la purifier au moyen d'un bâton de verre épais, ou d'un gros tube, bouché aux deux bouts, ayant exactement comme longueur la largeur de la cuve. En faisant glisser cette tige de verre d'un bout de la cuve à l'autre, et en appuyant légèrement sur la surface, on entraîne vers l'une des extrémités toutes les impuretés de la surface. Lorsque la tige arrive au bout de la cuve, on lui donne un petit mouvement de rotation, qui fait adhérer les impuretés sur le verre. On essuie avec un papier, au-dessus de la gouttière, la surface de cette tige, et on

renouvelle l'opération jusqu'à ce que le métal présente l'aspect brillant d'un miroir. Ce nettoyage du mercure doit être effectué pour ainsi dire incessamment, chaque fois que la surface se ternit, chaque fois qu'on y plonge la main, chaque fois qu'on y laisse tomber une goutte d'un réactif quelconque. Le temps employé à cette précaution, un peu fastidieuse, il est vrai, n'est pas du temps perdu; en effet, le remplissage des éprouvettes, les lectures sur les tubes gradués, toutes les manipulations en général deviennent beaucoup plus faciles et plus exactes lorsqu'on entretient ainsi la surface du mercure dans un état constant de propreté.

En outre, on élimine de cette façon la légère couche d'oxyde qui tend à se former toujours au contact de l'air, et qui finirait à la longue par souiller le liquide. La plupart des autres impuretés, provenant soit de l'emploi de certains réactifs, soit de l'attaque du mercure par certains gaz (chlore, acide hypoazotique, ozone, acide iodhydrique, etc.), restent également à la surface, au moins pendant un certain temps, et peuvent être facilement enlevées. Avec quelques précautions, on peut manier et transvaser sur le mercure des gaz, tels que le chlore ou l'acide iodhydrique, qui l'attaquent assez rapidement, sans craindre d'altérer d'une manière profonde le liquide de la cuve. Ce qu'il importe d'éviter avec soin, c'est d'introduire dans la cuve, soit des fragments de métaux susceptibles de s'amalgamer, tels que le plomb, l'or, l'argent, l'étain, soit du mercure renfermant de petites quantités de ces amalgames; on se défiera particulièrement du mercure provenant de la destruction des amalgames de métaux alcalins; un contact très prolongé avec un acide est indispensable pour éliminer complètement de ces amalgames le métal alcalin, dont les dernières traces sont retenues avec une énergie toute spéciale.

Le mercure souillé provenant du nettoyage de la cuve, est recueilli de temps à autre dans la gouttière qui entoure celle-ci; il peut être très suffisamment purifié sur de l'acide sulfurique, dans une fontaine à mercure; nous désignons sous ce nom un flacon de deux litres environ (fig. 26) portant à sa base une tubulure avec un robinet de verre. On y introduit une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Les résidus mercuriels qu'on verse dans cette fontaine, se purifient d'abord grossièrement par leur passage à travers un entonnoir à pointe effilée; on peut aussi filtrer le mercure sur un tampon de coton ou de verre filé, ou sur un filtre de papier percé au fond avec une pointe d'épingle. L'usage d'une telle fontaine est très recommandable dans tout laboratoire où l'on manie couramment du mercure; on a toujours ainsi à sa disposition une provision de mercure pur, sec et brillant propre au remplissage des divers appareils ou instruments de mesure.

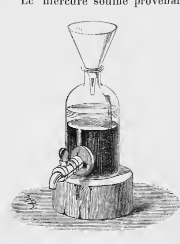


Fig. 26.

Cuve à eau. — La cuve à eau est un instrument d'un usage assez restreint,

Presque toujours il est aussi commode, pour recueillir ou manier des gaz sur l'eau, de se servir d'un simple cristallisoir, ou d'une terrine de grande dimension. Nous n'insisterons pas davantage sur ce point.

§ IV. — De la préparation des gaz purs.

Sans entrer dans le détail des dispositions à donner aux appareils pour préparer tel ou tel gaz en particulier, nous dirons quelques mots de certaines précautions qui doivent être observées lorsqu'on veut obtenir des gaz purs.

1. Dans un appareil où se produit un gaz, il existe de l'air que ce gaz doit déplacer devant lui : Il faut que ce déplacement ait lieu rapidement et complètement. Une première précaution à prendre, c'est de ne pas laisser sur le passage du gaz de petites chambres d'air, ou espaces nuisibles, dont le balayage ne puisse se faire régulièrement. C'est ainsi que, dans la construction d'un flacon laveur, il faut éviter de laisser saillir hors des bouchons l'extrémité des tubes emmenant le gaz au dehors. Si ces tubes ne sont pas coupés au ras du bouchon, il est évident que le gaz, commençant à s'échapper dès qu'il atteint l'ouverture du tube, laissera au-dessus de lui un petit réservoir d'air dont l'élimination sera fort longue, et qui, lentement entraîné souillera plus ou moins le gaz dégagé. La même observation s'applique au tube abducteur du ballon où se produit le dégagement.

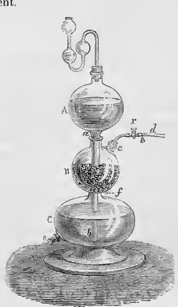


Fig. 27.

On peut faire une remarque du même genre à propos des appareils à dégagements continus, dits *appareils de Kipp*, de la forme ci-dessus (fig. 27). Dans

ces appareils, le gaz produit dans le bas de la boule du milieu ne peut que difficilement balayer l'air contenu dans la partie supérieure de cette boule, au-dessus de l'orifice de sortie : Cet inconvénient serait surtout sensible avec les gaz plus lourds que l'air : d'ailleurs le débit de ces appareils pouvant être prolongé autant qu'il est nécessaire, cet inconvénient est de minime importance.

Ces mêmes chambres d'air existent forcément dans les flacons à une ou deux tubulures dits *flacons de Woolf* : Lorsqu'on fait passer dans de tels flacons (fig. 28) un gaz plus lourd que l'air, il ne peut évidemment balayer l'air con-

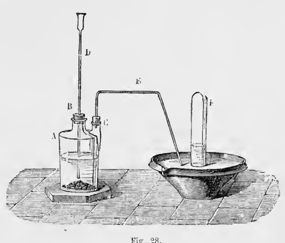


Fig. 28.

tenu au-dessous du bouchon dans les tubulures autres que celle qui porte le tube abducteur (1).

Les mêmes espaces nuisibles se rencontrent encore dans le bas des colonnes à dessécher. Dans ces colonnes, on a soin de faire arriver le gaz par la tubulure du haut s'il est plus léger, par celle du bas s'il est plus lourd que l'air.

En général, le balayage de l'air dans un appareil et dans ses flacons laveurs se fera d'autant plus facilement et plus régulièrement que le gaz dégagé sera plus lourd par rapport à l'air.

2. Les ballons ou cornues dans lesquels se font les réactions sont en général munis de tubes de sûreté; ces tubes sont, soit des morceaux de tubes droits, soit des tubes en S (fig. 29). Les tubes droits doivent être effilés par le bout qui plonge dans le liquide du vase producteur. Malgré cette précaution, il arrive souvent que des chapelets de bulles gazeuses ou des colonnes de mousse se forment dans le tube de sûreté : la colonne liquide soulevée devient alors trop légère, et le liquide peut déborder au dehors par le sommet du tube : cet

(1) Ces flacons de Woolf, éternellement reproduits par les figures de nos traités de chimie, sont bien, du reste, en raison de l'étroitesse de leurs ouvertures, les vases les plus incommodes qu'on puisse employer, soit pour produire un gaz, soit pour le laver ; il y a toujours avantage à se servir de flacons à large ouverture avec des bouchons à deux ou trois trous.

inconvénient est très sensible, par exemple, dans la préparation du chlore par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique. On y remédie assez bien en relevant en boucle le bout effilé du tube de sûreté.

Dans le cas où il est nécessaire, pendant la préparation d'un gaz, d'introduire de nouvelles quantités d'un réactif, il convient de ne pas verser ce réactif directement par les entonnoirs soudés au haut des tubes (fig. 30) : cette dispo-

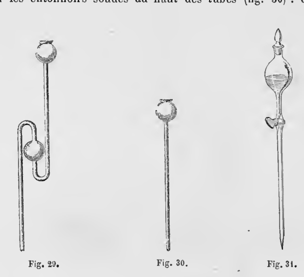


Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31.

sition est mauvaise, parce que des bulles d'air sont facilement entraînées dans le tube avec le liquide versé ; le gaz est ainsi rendu impur : il vaut mieux se servir d'un tube droit, au sommet duquel on place un entonnoir soufflé, dont la pointe effilée s'introduit dans le tube vertical. Le liquide versé dans cet entonnoir sort lentement par la pointe et coule le long des parois du tube sans déterminer la formation de chapelets de bulles d'air.

Les boules à robinets, dites *tubes à brome* (fig. 31), sont aussi très commodes pour introduire des liquides. Leur emploi est indispensable lorsqu'on veut faire arriver dans le ballon producteur du gaz un courant régulier d'un liquide (préparation de l'acide bromhydrique).

3. Appareils continus. — Un certain nombre de gaz, ceux qui peuvent être préparés à froid, sont produits en général à l'aide d'appareils continus : Le principe de ces appareils, très divers de forme, est bien connu. Le gaz est produit par l'action d'un liquide sur un solide : lorsqu'on ferme le robinet qui donne issue au gaz, la pression développée à l'intérieur chasse le liquide dans un autre vase, et, par suite, l'action s'arrête. De tels appareils sont constamment employés à la production de l'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, plus rarement à la préparation du chlore (action de l'acide chlorhydrique sur des boulettes de chlorure de chaux).

Ces divers appareils sont trop connus pour que nous nous arrêtions à les décrire. Les figures suivantes reproduisent quelques-uns des modèles les plus

usuels. L'appareil fig. 32, d'assez grande dimension, convient bien pour distribuer l'acide carbonique dans une canalisation de laboratoire. L'appareil de Kipp (fig. 27), est l'un des plus employés : il est commode et facilement transportable ; si l'on veut s'en servir pour recueillir le gaz sur le mercure, il faut

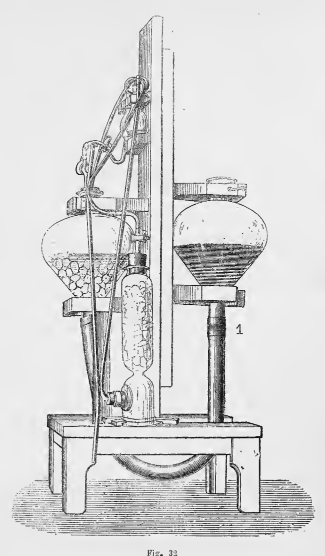


Fig. 32

augmenter sa hauteur (fig. 33), pour que la colonne liquide soulevée en AG puisse surmonter la pression exercée par le mercure. La figure 34 représente l'appareil de Babo destiné surtout à la production de l'hydrogène sulfuré : La pression du gaz est toujours très faible dans cet instrument : c'est un inconvénient assez grave.

4. Flacons laveurs. Tubes de sûreté, etc. — Le flacon laveur le plus simple et le plus facile à construire est un flacon à col droit, d'ouverture moyennement large, auquel on ajuste un bouchon de liège ou de caoutchouc percé de deux trous, ou de trois trous si l'on veut mettre un tube de sûreté (fig. 35).

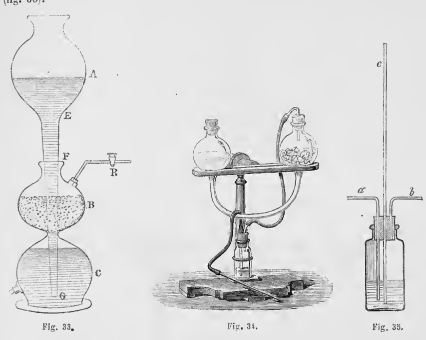


Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35.

Lorsqu'on recueille le gaz sur la cuve à mercure, les tubes de sûreté doivent être suffisamment longs pour que la hauteur de la colonne liquide qui sera soulevée dans les tubes puisse faire équilibre à la pression exercée par le mercure de la cuve à l'orifice du tube à dégagement. A cette pression, qui est de 1 à 2 centimètres de mercure environ, s'ajoute pour chaque flacon laveur, la somme des pressions exercées par chacune des colonnes liquides que le gaz doit traverser dans les flacons laveurs suivants. Dans un appareil à plusieurs flacons laveurs, les tubes de sûreté des premiers flacons doivent être donc plus longs que dans les derniers. Une longueur de 80 centimètres est en général suffisante.

L'extrémité inférieure du tube de sûreté *c* doit presque toucher le fond du flacon, et descendre un peu plus bas que l'extrémité du tube *a* qui amène le gaz, de manière que les bulles sorties de ce tube ne puissent s'engager sous l'orifice du tube de sûreté et y remonter en chapelets.

Lorsque, par une cause ou par une autre, une diminution de pression se produit dans l'appareil, l'air extérieur rentre par celui des tubes de sûreté qui lui offre moins de résistance : il importe de veiller à ces absorptions et de se rappeler que, par suite de la rentrée de l'air, le gaz a cessé d'être pur et qu'un nouveau balayage est nécessaire. Dans beaucoup de préparations, dont la marche

est régulière et où l'on n'a pas à craindre d'accidents, on peut très bien supprimer les tubes de sûreté et se contenter de surveiller le dégagement pour l'activer ou le ralentir quand il y a lieu.

Les flacons, dits tubes de Cloëz (fig. 36), sont d'un usage fort commode pour laver les gaz: on les suspend par des fils à des supports à crochet. L'emploi de ces appareils évite le montage de flacons laveurs à bouchons de caoutchouc ou de liège, longs à installer et toujours sujets à présenter des fuites. Les tubes de Cloëz n'ont, en général, pas de tubes de sûreté; rien n'empêche d'en faire construire avec de tels tubes. Mais leur emploi est alors moins commode, parce que le poids du tube supérieur tend à en renverser le système autour de son axe.

On peut aussi se servir avec beaucoup d'avantage des flacons laveurs bouchés à l'émeri (fig. 37) ou (fig. 38); dans ces derniers, le tube amenant le gaz enveloppe le

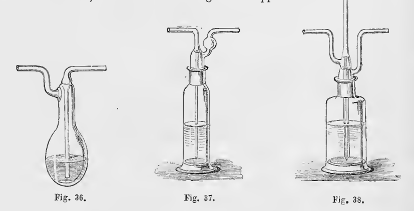


Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

tube de sûreté, dont l'extrémité inférieure dépasse l'extrémité du tube abducteur de quelques millimètres, en sorte que le gaz dégagé ne peut remonter par

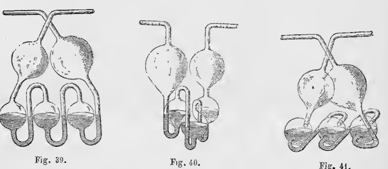


Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41.

l'ouverture du tube de sûreté. Les cols de ces flacons sont rendus hermétiques par une petite couche de suif ou de vaseline. Si le nombre de flacons laveurs est

un peu grand, on peut craindre que les premiers n'aient à supporter une pression assez considérable : dans ce cas, il est bon de maintenir, par une bande de caoutchouc, le bouchon rodé contre le col.

Les tubes de Liebig, et les tubes à boules du même genre, peuvent très bien servir de flacons laveurs. Les figures 39 et 40, montrent différentes formes de ces appareils; chacune des trois boules du bas fonctionne comme un flacon laveur isolé : la meilleure de ces formes est celle de la figure 41, qui a l'avantage de ne pas opposer trop de pression au passage du gaz, tout en produisant un lavage très efficace : le gaz y arrive par la boule de droite. Les tubes de ce genre, qui ne contiennent que peu de liquide, conviennent au lavage de petites quantités de gaz, ou à l'absorption d'impuretés n'existant qu'en faible proportion.

Le tube de la figure 42 porte le nom de tube de Mitscherlich ; le gaz entre par le côté, déplace devant lui le liquide que contient le bas du tube ; une certaine quantité de ce liquide est retenue dans les étranglements des boules, qui fonctionnent comme autant de petits flacons laveurs distincts.

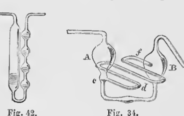


Fig. 42. Fig. 34.

Signalons encore l'ingénieux système imaginé par M. Schlœsing (fig. 43) : un tube sinueux réunit les deux boules A et B : une bulle de gaz pénétrant en *c* rencontre le liquide absorbant, en chasse une certaine quantité devant elle dans le tube sinueux, et parcourt ainsi une grande longueur en restant au contact du réactif; lorsque ce réactif retombe dans la boule, B le niveau redevient égal dans les deux branches ; la bulle suivante peut de nouveau chasser devant elle une bulle liquide, et ainsi de suite.

Les tubes en U, les colonnes à dessécher, sont de forme bien connue : on peut faire construire des tubes en U, avec bouchons de verre rodés à l'émeri, dont l'usage est très pratique et évite l'ennui de percer des bouchons et de courber des tubes.

Lorsqu'il s'agit d'un gaz d'une préparation difficile ou coûteuse, on a soin de diminuer les pertes qu'entraîne le balayage de l'air des flacons et tubes desséchants, en laissant dans tout l'appareil aussi peu d'air que possible. Les flacons laveurs sont donc presque entièrement remplis de liquide, de manière à diminuer l'espace nuisible. On peut encore, avant de commencer le dégagement du gaz, balayer tout l'appareil avec courant d'un autre gaz sans action chimique sur le gaz que l'on prépare et facile à séparer ultérieurement : de cette manière les premières portions recueillies peuvent être utilisées. Le gaz auxiliaire employé à cet effet est généralement de l'acide carbonique, qu'on absorbe ensuite par la potasse.

5. Lorsqu'on veut éliminer d'un gaz toutes les impuretés qu'il peut renfermer, il est généralement utile de multiplier le nombre des flacons laveurs ou tubes à réactifs absorbants. Deux petits flacons laveurs remplissent le but qu'on se propose bien plus complètement qu'un seul flacon de capacité double. Le premier flacon absorbe presque toute l'impureté qu'on veut éliminer, le second ne

fait que compléter l'action; au besoin un tube en U, ou une colonne à pierre ponce imbibée d'un liquide, achève définitivement la purification. Pour augmenter autant que possible le contact du gaz et du réactif absorbant, on peut terminer en pointe effilée le tube qui l'amène dans le liquide du flacon laveur, de manière à produire le dégagement par une série de petites bulles rapprochées.

Certains gaz ou vapeurs sont cependant difficiles à séparer absolument : ains l'acide carbonique, qui se dissout en abondance dans les alcalis liquides, n'est absorbé qu'avec une certaine lenteur. L'absorption est d'autant plus difficile que le gaz est dilué dans une plus grande quantité d'un gaz non absorbable; dans ce cas, il est nécessaire de multiplier le nombre des flacons laveurs ou tubes absorbants; et encore, si le courant est un peu rapide, il est à craindre de voir une certaine proportion du gaz échapper à l'absorption.

Dessiccation des gaz.— La préparation d'un gaz tout à fait sec demande quelques précautions: on absorbe très facilement la vapeur d'eau, du moins presqu'en totalité, au moyen d'un ou deux flacons laveurs à acide sulfurique, suivis d'un ou deux tubes en U ou colonnes à dessécher, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique : Il est bon, dans certains cas, lorsque le gaz entraîne beaucoup d'eau, de mettre avant les flacons laveurs un flacon vide refroidi. La pierre ponce est remplacée quelquefois par de petites boules de verre, humectées d'acide (1). Ce mode de dessiccation est en général suffisant. Cependant, presque toujours, les gaz ainsi préparés gardent une trace imperceptible de vapeur d'eau, dont on peut constater l'existence en introduisant, dans un échantillon du gaz, une bulle de fluorure de bore; au contact de la moindre trace d'humidité, le fluorure donne naissance à un épais nuage blanc. Pour obtenir une dessiccation tout à fait complète, il faut avoir recours à l'emploi de l'acide phosphorique anhydre : on dispose cet acide dans des tubes en U, en le mélangeant avec du verre filé, pour diviser la masse et permettre le libre passage du gaz. Des tubes à acide phosphorique anhydre sont fréquemment employés comme tubes témoins, dans certaines analyses délicates, pour vérifier la siccité absolue d'un gaz (2).

Il est quelquefois impossible d'employer l'acide sulfurique pour la dessiccation d'un gaz. On se sert en pareil cas soit de potasse solide, soit de potasse en solution très concentrée, soit enfin de chlorure de calcium fondu ou desséché.

L'acide sulfurique peut être utilisé sans inconvénient pour sécher les gaz suivants : oxygène, hydrogène, azote, air, chlore, acide chlorhydrique, hydro-

(1) Pour préparer la ponce sulfurique, on conseille généralement de l'imbiber d'acide, puis de chauffer, de manière à obtenir des grains tout à fait secs, mais retenant cependant encore de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour produire une action desséchante. La pierre ponce simplement humectée d'acide est aussi bonne, sinon meilleure.

(2) Les tubes de caoutchouc qui servent à relier les diverses parties d'un appareil, sont souvent l'origine de ces petites quantités d'eau qu'on trouve dans un gaz même après l'avoir desséché avec soin. Si l'on doit employer d'assez grandes longueurs de tubes, il pourra être quelquefois nécessaire de sécher ces caoutchoucs en les laissant séjourner longtemps dans une étude modérément chauffée; on vérifiera leur siccité, en y faisant passer un gaz parfaitement sec, qui, additionné d'une bulle de fluorure de bore, ne devra pas donner le moindre nuage blanc. (Berthelot.)

gène phosphoré, protoxyde d'azote, bioxyde d'azote, acide hypoazotique, acide sulfureux, oxyde de carbone, acide carbonique, oxysulfure de carbone, fluorure de bore, fluorure de silicium, acétylène, éthylène, gaz des marais et carbures forméniques, oxyde de méthyle.

La plupart des autres gaz sont séchés sur le chlorure de calcium; pour l'acide bromhydrique, on emploie le bromure de calcium; pour l'acide iodhydrique, l'iodure de calcium; pour l'ammoniaque, qui est absorbée en abondance par le chlorure de calcium, et pour les ammoniaques composées, on se sert de la chaux vive ou de la potasse solide.

Parmi les autres substances quelquefois employées pour éliminer des gaz certaines impuretés, citons encore: le mercure qui absorbe le chlore et ses composés oxygénés (1); l'antimoine en morceaux, qui peut servir au même usage; le sulfate d'indigo (plutôt pour vérifier l'absence du chlore dans un gaz que pour l'éliminer); le caoutchouc, la paraffine, la braise calcinée, pour absorber les vapeurs de sulfure de carbone (préparation de l'oxysulfure de carbone); l'oxyde de mercure pour absorber l'acide cyanhydrique; le sulfate de cuivre, le chlorure cuivreux acide, le nitrate d'argent pour absorber les hydrogènes phosphoré et arsénié; le brome pour absorber les carbures éthyléniques, etc., etc.

L'action de la chaleur est quelquefois un bon moyen de séparer un certain nombre d'impuretés: cette observation s'applique surtout à la préparation de l'hydrogène; les petites quantités d'hydrogène arsénié, silicié, etc., que contient ce gaz lorsqu'on le prépare avec du zinc impur, se trouvent détruites lorsqu'on le fait passer à travers un tube métallique chauffé au rouge sombre: La décomposition de ces impuretés donne naissance à un produit solide et à de l'hydrogène pur.

6. Dans certains cas, il est possible de purifier un gaz en le dissolvant dans un réactif qui laisse échapper les impuretés à éliminer, et dont on peut ensuite, par l'action de la chaleur ou par un autre procédé simple, redégager le gaz dissout. Cette condition est très favorable pour obtenir un produit pur. C'est ainsi qu'on peut préparer facilement le gaz oxyde de carbone, en dissolvant, dans du protochlorure de cuivre en solution chlorhydrique, le gaz mêlé d'acide carbonique que dégage l'acide oxalique chauffé en présence de l'acide sulfurique. Lorsqu'on chauffe ensuite le liquide, qui n'a dissout que l'oxyde de carbone, ce dernier se redégage aisément et ne contient plus comme impureté qu'un peu de gaz chlorhydrique provenant de la solution cuivrique, et dont on se débarrasse par un lavage à l'eau. Le même procédé s'applique très heureusement à la préparation de l'hydrogène phosphoré, qui, fourni par l'action du phosphore sur les alcalis, contient toujours des doses variables d'hydrogène, pouvant s'élever à 50 p. 100, et qu'il est impossible d'éliminer: En faisant passer le gaz impur dans le chlorure cuivreux acide, on dissout l'hydrogène phosphoré seul, et l'action d'une

(1) Ces gaz sont donc éliminés lorsqu'on opère sur le cuve à mercure. La préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse et le chlorate de potasse donne lieu, par exemple, à de très grandes quantités de ces gaz chlorés, qui ne sont absorbés que difficilement par la potasse, en raison de la rapidité du dégagement; le mercure enlève ensuite complètement ces impuretés.

douce chaleur permet ensuite de l'extraire aisément de sa solution. La préparation du gaz chlorhydrique au moyen des solutions d'acide chlorhydrique, celle du gaz ammoniac au moyen des solutions ammoniacales, etc., sont d'autres exemples de ce mode de préparation. Citons enfin l'acétylène, qui s'obtient comme on sait, assez abondamment, dans une foule de combinaisons incomplètes, mais qui est toujours mélangé à un énorme excès de gaz étrangers: En dissolvant de pareils mélanges, par exemple les gaz provenant de la combustion incomplète du gaz d'éclairage, dans du chlorure cuivreux en solution ammoniacale, on détermine la fixation de l'acétylène seul, à l'état d'acétylure cuivreux: de ce corps, il est facile, au moyen de l'acide chlorhydrique, de séparer l'acétylène pur.

7. Récolte des gaz sur la cuve à mercure. — Pour recueillir un gaz sur la cuve, on l'amène sous le mercure au moyen d'un tube deux fois recourbé qu'on fixe dans l'une des rainures *dd* de la cuve (fig. 24); au-dessus de l'orifice de ce tube viennent se placer des éprouvettes ou flacons pleins de mercure où le gaz doit être recueilli.

Lorsqu'on recueille sur la cuve un gaz répandant des vapeurs nuisibles ou désagréables à respirer, il est bon d'intercaler sur le trajet du dernier tube de caoutchouc, amenant le gaz à la cuve à mercure, un robinet de verre à trois voies: L'une des branches de ce robinet plonge dans une éprouvette contenant une petite quantité de mercure et, au-dessus du mercure, un liquide convenablement choisi pour absorber les petites quantités de gaz que l'on est obligé de laisser perdre.

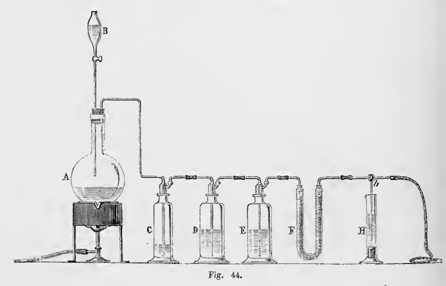


Fig. 44.

La disposition représentée par la figure 44, convient par exemple à la préparation de l'acide chlorhydrique. B est une boule à robinet laissant couler goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré dans le ballon A légèrement chauffé et

rempli d'une solution d'acide chlorhydrique du commerce; le gaz dégagé se lave dans le flacon à eau C, se dessèche dans les flacons à acide sulfurique et dans les tubes en U à ponce sulfurique D, E, F; enfin, il parvient au robinet à trois voies R, dont une branche va directement à la cuve à mercure, et dont l'autre plonge sous une couche de mercure recouverte d'eau, dans l'éprouvette H. Au début de l'opération, on laisse passer le gaz par la branche plongeant dans l'éprouvette, et on ne commence à le recueillir que lorsque les bulles, traversant le mercure, sont entièrement absorbées par la couche d'eau supérieure, ce qui indique que tout l'air est expulsé. En tournant la clef du robinet, on fait arriver le gaz sur la cuve à mercure; on arrête à volonté le dégagement sur la cuve, en rétablissant la communication avec l'éprouvette d'eau. La couche de mercure dans l'éprouvette a pour but d'empêcher l'ascension de l'eau dans le tube du robinet, lorsqu'on interrompt la communication avec l'éprouvette.

Tout autre réactif absorbant peut être employé dans des conditions semblables; pour des gaz très dangereux à respirer et difficilement absorbables (tels que l'hydrogène arsénié, que le sulfate de cuivre n'absorbe pas rapidement), on préfère mettre la branche *b* du robinet à trois voies en communication avec un long tube qui entraîne le gaz perdu hors du laboratoire.

8. Conservation des gaz. — Rien n'est plus facile que de conserver dans un laboratoire une collection des divers gaz; il suffit de les recueillir sur le mercure dans des flacons à l'émeri, dont le bouchon est enduit d'une légère couche de suif. Des flacons de 250 centimètres cubes environ sont d'une grandeur commode; on les choisit de préférence avec des cols un peu larges, afin que le remplissage soit plus facile et qu'ils aient quelque de stabilité lorsqu'on les tient renversés sur les banquettes de la cuve (les flacons, désignés dans le commerce sous le nom de *flacons pour voie humide*, conviennent très bien pour cet usage).

Lorsque le flacon a été rempli sur la cuve, on introduit dans le col, sous le mercure, le bouchon qu'on a d'avance recouvert d'une légère couche de suif; on enfonce solidement ce bouchon en tournant, de manière à bien déterminer l'adhérence du corps gras contre les deux surfaces de verre. Si la couche de suif entre le col et le bouchon présente une transparence régulière, sans fissures, le bouchage est hermétique. Pour plus de sûreté, on applique une couche de suif à l'extérieur sur le cercle du bouchon. Un gaz, ainsi emprisonné, peut être conservé dans un état de pureté absolue pendant un temps quelconque; si, au contraire, la couche de suif, entre le col et le bouchon, n'est pas transparente et présente quelques fissures, le gaz se diffuse peu à peu dans l'atmosphère et disparaît totalement au bout d'un temps plus ou moins long.

Les gaz qu'on ne peut recueillir sur le mercure, tels que le chlore, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, se conservent de la même manière dans des flacons remplis par déplacement. Comme une grande partie du gaz s'échappe au dehors, il convient alors de faire le remplissage sous une hotte bien ventilée ou en plein air. Le chlore et divers autres gaz attaquent lentement le suif du bouchon. Cet inconvénient est minime si l'on prend soin de ne mettre

que très peu de suif, surtout à la base du bouchon qui se trouve directement en contact avec le gaz.

La plupart des gaz se conservent indéfiniment : quelques-uns sont cependant décomposés à la longue, soit spontanément, soit sous l'influence du mercure dont il reste toujours quelques gouttes dans les flacons. Tel est, par exemple, l'hydrogène sélénié ; l'hydrogène sulfuré attaque aussi, très faiblement, la surface du mercure; mais la pureté du gaz n'en est pas sensiblement altérée. Quelques gaz se détruisent peu à peu sous l'influence de la lumière : ainsi l'acide iodhydrique laisse tantôt un dépôt brun, solide (où l'on distingue des aiguilles cristallines), tantôt un liquide épais et foncé (peut-être une combinaison moins hydrogénée de l'iode ?). Le cyanogène produit aussi assez souvent un léger dépôt brun. L'hydrogène phosphoré lorsqu'il est insuffisamment purifié fournit un peu de phosphure jaune, provenant de la destruction de traces de phosphure solide. Avec l'hydrogène arsénié, on voit souvent un dépôt brun, qui se forme assez rapidement, et qui est plus abondant dans les premiers flacons recueillis que dans les derniers (hydrure solide d'arsenic?); néanmoins l'hydrogène arsénié se conserve bien. L'acide bromhydrique reste inaltéré à la condition que le flacon soit rigoureusement propre : chaque grain de poussière adhérent au verre donne promptement lieu à la mise en liberté d'un peu de brome et à la formation d'une petite tache rouge ; il est assez difficile d'avoir des flacons suffisamment bien lavés pour que ces petites décompositions partielles ne se produisent point. L'ozone, que l'on doit conserver à l'abri de toute matière organique (bouchons non suiffés), se détruit, comme on sait, assez promptement, en laissant pour résidu de l'oxygène pur.

Lorsqu'on a rempli sur la cuve une série de flacons, il est utile d'inscrire, sur l'étiquette à côté de leur nom un numéro indiquant l'ordre dans lequel le remplissage s'est effectué ; cette précaution, évidemment inutile avec des gaz communs et faciles à préparer, a son intérêt lorsqu'il s'agit d'un gaz d'une préparation difficile. En effet, les premières parties recueillies dans une préparation doivent être considérées comme moins pures parce que l'air contenu dans les appareils peut n'avoir pas été suffisamment balayé ; les gaz recueillis dans ces premiers flacons seront donc choisis de préférence pour servir à des recherches qualitatives ou préliminaires ; tandis que ceux provenant de la fin ou du milieu de la préparation serviront aux expériences exactes. Quelquefois, c'est à la fin de la préparation que le gaz recueilli devient moins pur ; par exemple, le gaz des marais, obtenu par l'action de la chaux sodée sur l'acétate de soude renferme, à la fin de l'expérience, des quantités notables d'hydrogène.

Quand on conserve ainsi des gaz susceptibles de s'altérer avec le temps, il est bon de noter aussi sur l'étiquette la date de la préparation (1).

9. Gazomètres. — Pour emmagasiner de plus grandes quantités de gaz, on

(1) Ce procédé si simple et si pratique de conservation des gaz, nous a été enseigné au laboratoire de M. Berthelot : on est surpris de le voir si rarement employé ; n'est-il pas fastidieux cependant d'être obligé de disposer un appareil, si simple qu'il soit, pour recueillir quelques centimètres cube d'un gaz nécessaire à une expérience, quand il est si facile d'avoir constamment sous la main une collection complète des divers gaz à l'état pur.

se sert de gazomètres : comme, en général, ces appareils fonctionnent avec de l'eau, les gaz conservés de cette manière sont plus ou moins impurs, et renferment de l'azote et de l'oxygène provenant de l'air dissous dans l'eau.

Le gazomètre représenté figure 45, imaginé par Regnault (1), est d'un usage très répandu dans nos laboratoires. C'est un vase cylindrique de cuivre, surmonté d'un autre vase servant de cuvette : cette cuvette communique avec le cylindre par deux tubes à robinet, l'un T plongeant presque jusqu'au fond du cylindre, l'autre *t* réunissant simplement les deux parties : *dd'* est un tube de verre indiquant le niveau de l'eau à l'intérieur. Le robinet latéral *a* sert pour le dégagement du gaz. Enfin en V se trouve une ouverture plus large, qu'on peut fermer hermétiquement par un bouchon à vis muni d'un cuir gras.

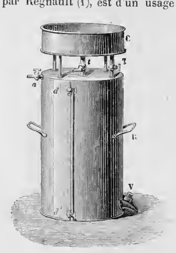


Fig. 45.

Pour remplir d'eau tout l'appareil, on ouvre les robinets *t*, T, *a*, et on verse de l'eau dans la cuvette; cette eau s'écoule à l'intérieur, en déplaçant l'air du cylindre, qui s'échappe par le robinet *a*. Quand tout est plein, on ferme les trois robinets. Pour introduire le gaz, on débouche la tubulure V, on y fait pénétrer le tube à dégagement de l'appareil producteur; le gaz se dégageant ainsi sous l'eau, gagne la partie supérieure du cylindre et déplace un volume d'eau égal au sien; cette eau s'écoule par la tubulure V. On arrête le dégagement lorsqu'il ne reste plus qu'un peu d'eau dans le bas du cylindre; on ferme la douille de la tubulure V et l'appareil est prêt à fonctionner.

Pour faire sortir le gaz, on n'a qu'à remplir d'eau la cuvette supérieure et à ouvrir le robinet T; l'eau de la cuvette exerce ainsi par l'intermédiaire du tube plongeant une certaine pression sur le gaz, qui peut dès lors se dégager lorsqu'on ouvre le robinet *a*. Le robinet du milieu *t* permet de faire sortir du gaz sous l'eau de la cuvette et d'en recueillir des échantillons dans des éprouvettes; cette cuvette fonctionne donc comme une sorte de cuve à eau.

Les gazomètres de ce genre sont employés le plus souvent à conserver l'oxygène; si l'on recueille ce gaz directement dans le gazomètre sans le purifier, on pourra mêler à l'eau du gazomètre un peu de lessive de potasse ou un lait de chaux, de manière à éliminer l'acide carbonique. L'oxygène ne renfermera plus comme impureté qu'un peu d'azote provenant de l'air dissous dans l'eau; il sera, en outre, saturé d'humidité; il faudra donc le dessécher au sortir du robinet *a*.

Un pareil gazomètre peut, au besoin, servir d'aspirateur; il suffit de le remplir d'eau et d'ouvrir la tubulure inférieure et le robinet *a*; l'écoulement de l'eau déterminera une aspiration par le robinet.

Ces gazomètres ont, en général, une capacité de 30 à 60 litres; au delà de ces dimensions, ils deviennent d'un maniement difficile et sont peu transportables;

(1) En Angleterre, on en attribue l'invention à Pepys.

pour emmagasiner de plus grandes quantités de gaz, on doit recourir à des instruments d'une forme un peu différente et non transportables, tel que celui dont nous allons donner la description.

Deux cloches métalliques de forme cylindrique (fig. 46) sont emboîtées l'une dans l'autre : l'une, renversée, est soutenue par un contre-poids porté sur des poulies ; l'autre, enveloppant la première, est pleine d'eau ; un tube métallique, muni d'un robinet, sert de passage au gaz. Pour remplir cet appareil, le cylindre inférieur étant rempli d'eau et le cylindre supérieur abaissé autant que possible, on met le robinet en communication avec l'appareil producteur du gaz ; la cloche renversée se soulève peu à peu, à mesure que le gaz s'y emmagasine. Quand le remplissage est terminé, on ferme le robinet. Lorsqu'on ouvre ensuite ce robinet, le poids de la cloche tend à la faire descendre, et par suite, chasse le gaz par le tube recourbé. On modifie à volonté les contre-poids, de manière à obtenir une pression plus ou moins grande et un dégagement plus ou moins rapide.

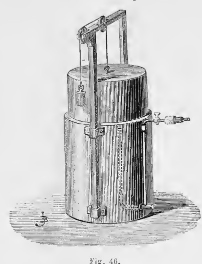


Fig. 46.

Ces gazomètres, très analogues à ceux qu'emploie l'industrie pour emmagasiner le gaz d'éclairage, servent dans les laboratoires principalement comme réservoirs d'oxygène.

M. de Saint-Martin (*Bull. de la Soc. chimique*, t. XXXIX, p. 377) a récemment indiqué une forme de gazomètre un peu différente de la précédente : la cuve à eau, au lieu d'être formée par un cylindre simple, se compose de deux cylindres concentriques (fig. 47 *bis*) de diamètres voisins ; le plus petit, intérieur, est fermé en haut et remplit presque complètement la cavité de l'autre, en sorte qu'entre les deux cylindres se trouve un espace annulaire d'assez petit volume que l'on remplit d'eau ou de tout autre liquide. Cette disposition a l'avantage de n'exiger qu'une masse de liquide très faible ; par suite les phénomènes de dissolution ou d'échange des gaz dissous dans l'eau, deviennent très minimes, ou tout à fait négligeables, surtout si l'on remplace l'eau par certaines solutions salines, telles que le chlorure de calcium.

La figure 47 représente l'ensemble de l'appareil.

Les dimensions suivantes correspondent à un gazomètre contenant 150 litres de gaz : Diamètre de la cloche, $0^m,50$; diamètre du cylindre intérieur, $0^m,49$; diamètre du cylindre extérieur, $0^m,51$; hauteur commune, 1 mètre. Le volume de liquide nécessaire au fonctionnement de cet appareil n'est que de 13 litres.

Deux tiges de fer FF (fig. 47) sont soudées de chaque côté de la cuve et maintiennent des galets à roulettes servant de conducteurs à la cuve ; à chaque extrémité des tiges FF, des poulies supportent des contre-poids reliés à la cloche. L'une des tiges est accompagnée d'une règle divisée en litres, le long de laquelle

se meut un index soudé à la cloche, et dont la marche indique le volume de gaz renfermé dans le gazomètre.

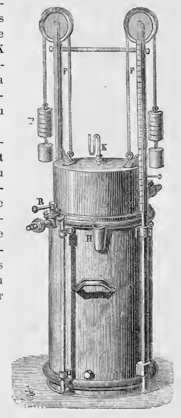


Fig. 47.

Le gaz est introduit ou soutiré, par un robinet R soudé à un tube en U passant à travers la cuve et venant s'ouvrir à la face supérieure du cylindre intérieur. Une tubulure médiane K peut recevoir un manomètre; une autre tubulure à robinet placée au bas de la cuve sert à la vidange, et une troisième, en forme d'entonnoir latéral, H, sert à l'introduction du liquide dans la cuve.

Deux gazomètres semblables, accouplés, peuvent rendre divers services : par exemple il est commode de s'en servir pour la préparation ou la purification de certains gaz. Ainsi, supposons qu'on ait recueilli dans un gazomètre de l'oxyde de carbone impur, mêlé d'acide carbonique, rien ne sera plus facile que de faire passer ce gaz dans l'autre gazomètre en l'obligeant à traverser des flacons laveurs ou des tubes à potasse; on recommencera deux ou trois le transvasement s'il est nécessaire. Pour cet usage, il convient que chaque gazomètre soit muni d'un double tube de dégagement, afin qu'on n'ait pas à changer de place les flacons laveurs.


Fig. 47 *bis*.

Deux gazomètres ainsi accouplés peuvent encore être utilisés pour l'étude des produits de la respiration : on dispose les appareils de telle sorte que l'animal en expérience inspire l'air de l'un des gazomètres et expire dans l'autre; les contre-poids des cloches sont dans ce cas calculés de manière à se trouver toujours en équilibre indifférent; la pression y est donc toujours celle de l'atmosphère. L'expérience terminée, on lit le volume d'air inspiré et le volume expiré; rien n'est plus facile que de faire l'analyse du gaz résidu, en l'obligeant à passer dans des tubes tarés contenant les réactifs convenables.

On construit facilement avec des flacons de verre des gazomètres de plus petites dimensions, renfermant jusqu'à 6 litres de gaz par exemple, et qui fonctionnent soit avec de l'eau, soit avec tout autre liquide, selon la nature des gaz que l'on veut isoler. Il suffit de prendre deux flacons d'égale capacité (fig. 48); le premier A porte un tube plongeant, *bcd*, servant de siphon; le second A' est muni de trois tubes; l'un *e*, par où se fait le dégagement du gaz, l'autre *f*, par où s'écoule le liquide destiné à déplacer le gaz, le troisième *g*, servant à l'expulsion du liquide

pendant le remplissage du gazomètre. Le flacon A′ étant plein de liquide, on y fait arriver le gaz par le tube *e*, le liquide remonte et s'écoule par le tube *g* ; lorsque le remplissage est terminé, on ferme le tube *g* et on relie les deux flacons A et A′ par un tube de caoutchouc au milieu duquel se trouve une pince ou un robinet. Si le siphon *bcd* a été préalablement amorcé, il suffira d'ouvrir le robinet R′ pour déterminer l'écoulement du liquide de A en A′, par suite l'écoulement du gaz par le robinet R.

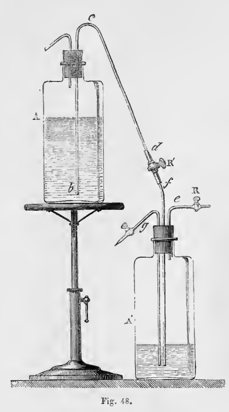


Fig. 48.

Une disposition de ce genre peut être employée, par exemple, comme gazomètre à chlore ; le liquide servant au déplacement est dans ce cas de l'acide sulfurique concentré qui ne dissout que de faibles quantités de ce gaz. De tels appareils peuvent aussi fonctionner avec du mercure ; mais alors leurs dimensions sont forcément assez restreintes ; le maniement deviendrait difficile pour des flacons d'un volume supérieur à deux litres.

Cet appareil peut avantageusement servir comme gazomètre à azote. Le gaz se produit dans le flacon A′ lui-même (le tube *g* est inutile). On choisit à cet usage deux flacons de grande dimension, 10 à 15 litres par exemple. Dans le flacon inférieur A′, plein d'air, on introduit de la tournure de cuivre, de manière à remplir environ 1/5 du volume du flacon, et on la recouvre d'ammoniaque ordinaire. L'oxygène est absorbé très rapidement, surtout si l'on agite le flacon : un volume d'air, correspondant au volume d'oxygène disparu, rentre bulle à bulle par le tube *f*, et se désoxygène à son tour ; le vase A′ se trouve donc, en définitive, rempli d'azote. On relie alors les deux flacons A et A′ par le caoutchouc à robinet R′ ; en faisant écouler l'eau du flacon A, on déplace l'azote contenu en A′, et le gaz peut être recueilli à l'extrémité du robinet R ; pour éviter que l'eau du flacon A ne cède à l'atmosphère de A′ de petites quantités d'oxygène provenant de l'air dissous, on remplit le flacon A, non avec de l'eau pure, mais avec l'eau ammoniacale et privée d'oxygène, provenant du flacon A′ ; en résumé, lorsqu'à la fin d'une expérience, le vase A′ se trouve rempli, on reprend le liquide qu'il contient, et on le transvase en A ; la tournure de cuivre est de nouveau recouverte d'ammoniaque, et l'appareil est ainsi toujours prêt à fonctionner. L'azote doit être lavé dans un flacon à eau pour séparer la majeure partie des vapeurs

ammoniacales, puis dans l'acide sulfurique, enfin dans la potasse aqueuse, et séché sur de la potasse solide (Berthelot).

Le petit appareil suivant, imaginé par Bunsen (fig. 49), est destiné à emma-

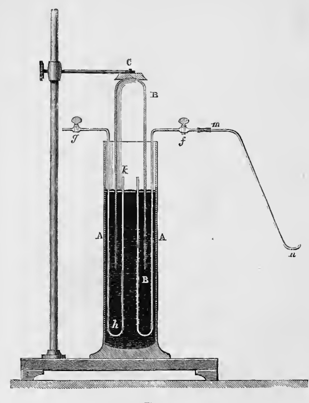


Fig. 49.

gasiner de faibles quantités de gaz, dont on veut puiser à volonté des échantillons; c'est une sorte de petit gazomètre à mercure. Une éprouvette AA sert de cuve ; une autre éprouvette BB, maintenue par un support C fonctionne comme cloche à gaz ; deux tubes *fmn*, *ghk* deux fois recourbés comme l'indique la figure, plongent dans le mercure de l'éprouvette. La cloche B étant enfoncée dans le cylindre aussi bas que possible se remplit complètement de mercure (il faut éviter cependant de laisser entrer du mercure par l'extrémité ouverte des tubes) ; le tube *ghk* est alors mis en communication avec l'appareil producteur du gaz, le robinet *f* étant fermé : la cloche se remplit et se soulève ; on ferme ensuite le robinet *g*. En abaissant la cloche et en ouvrant le robinet *f* on pourra recueillir sur le mercure des échantillons du gaz. Le tube abducteur *mn* est capillaire ; avant de l'ajuster au robinet, on le remplit de mercure, de manière à ne pas introduire d'air dans l'échantillon recueilli.

Voici encore une autre forme d'appareil (fig. 50) : A est un vase en verre avec une tubulure inférieure B, légèrement recourbée ; le vase A communique par

un robinet avec un tube capillaire CD. Si l'on veut remplir le gazomètre, on ferme le robinet, on introduit du mercure par la tubulure B, en inclinant le vase A; puis on fait passer le gaz par cette tubulure. Pour en prendre ensuite des échantillons, on ajuste sur la tubulure un bouchon dans lequel est fixé un

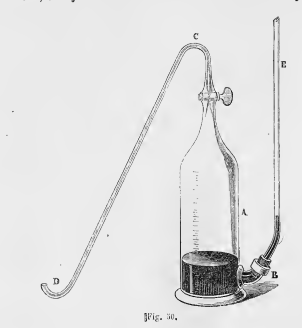


Fig. 50.

tube E; dans ce tube on verse du mercure de manière à déterminer une augmentation de pression : en ouvrant le robinet, on fait écouler le gaz, et on le recueille sur le mercure. Le vase A peut être gradué, ce qui permet de fixer à peu près le volume de gaz extrait.

§ V. — Instruments divers. Manipulations usuelles, transvasements, etc.

Quelques mots maintenant sur les manipulations les plus fréquentes des opérations gazométriques, et sur les instruments qui servent à les effectuer.

Éprouvettes. — Il faut avoir à sa disposition un grand nombre d'éprouvettes ou cloches à gaz, en verre épais, de plusieurs modèles, depuis 250 centimètres cubes jusqu'à 20 ou 25 centimètres cubes; les plus petites sont les plus fréquemment employées. On choisira ces éprouvettes de diamètres divers : les plus larges sont commodes pour les transvasements; de petites éprouvettes étroites conviennent pour constater l'inflammabilité d'un résidu gazeux de petit volume ; les pipettes à gaz (voyez p. 48), exigent l'emploi d'éprouvettes étroites et à peu près aussi longues que le bec ou tube capillaire de la pipette. On emploie encore, mais plus rarement, de plus grandes éprou-

vettes, de 500 ou de 1,000 centimètres cubes; pour que de pareils vases puissent être retournés sous le mercure, il faut évidemment que leur longueur soit quelque peu inférieure à la plus grande longueur de la cuve.

Il est indispensable que les éprouvettes (ainsi que les divers instruments qu'on manie sur le mercure) soient parfaitement propres et exemptes de poussière. On fera donc bien de les conserver, rangées par grandeurs, dans un grand tiroir fermé.

Pour remplir de mercure une éprouvette, on commence par nettoyer, avec la baguette de verre, la surface de la cuve; puis on enfonce l'éprouvette en la tenant presque horizontalement, et en appuyant progressivement sur l'extrémité fermée : le mercure, pénétrant ainsi d'un mouvement régulier dans le tube, n'emprisonne aucune bulle d'air contre les parois du verre, et le remplissage est auss parfait qu'on peut le désirer; ces bulles d'air adhérentes ne manquent pas de se produire, au contraire, lorsqu'on enfonce l'éprouvette trop brusquement, ou lorsqu'on plonge l'ouverture en avant pour la relever ensuite sous le mercure et laisser sortir l'air contenu à l'intérieur; le remplissage est aussi très imparfait lorsque la surface du mercure ou la surface du verre de l'éprouvette sont dans un état de propreté insuffisant.

Si, malgré toutes les précautions, des bulles d'air sont restées adhérentes aux parois du verre (le cas se produit souvent avec les tubes étroits), on bouche avec le doigt ou avec la paume de la main l'extrémité ouverte de l'éprouvette incomplètement remplie, et on l'incline à deux ou trois reprises, de manière à faire monter et descendre le long des parois une grosse bulle d'air qui ramasse les plus petites; on achève ensuite de remplir.

On peut aussi introduire le mercure en se servant du tube-siphon, représenté (fig. 51); on place l'éprouvette renversée autour de la pointe effilée de ce tube,

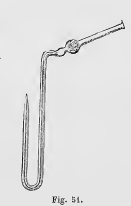


Fig. 51.

et on enfonce le tout verticalement dans le mercure, de manière à déterminer la sortie lente de l'air; si la cuve est trop peu profonde pour qu'on puisse enfoncer complètement l'éprouvette et le siphon, on fait monter le mercure jusqu'au sommet en aspirant avec la bouche à l'autre extrémité du tube-siphon. Ce petit appareil, qui produit un remplissage très parfait, est fort commode

dans le cas où l'on opère sur des cuves profondes, mais étroites, comme la cuve de l'appareil Doyère par exemple (voyez p. 201), sur lesquelles il est impossible de manier et de retourner une éprouvette dans sa longueur.

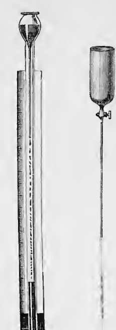


Fig. 52. Fig. 53.

On peut encore remplir exactement de mercure les tubes ou éprouvettes, en tenant le tube vertical, le bout fermé en bas, et y faisant descendre le mercure par l'intermédiaire d'un long tube muni au sommet d'un entonnoir mobile (fig. 52). Le mercure s'élève ainsi graduellement du fond du tube jusqu'au sommet en chassant l'air devant lui et sans emprisonner aucune bulle gazeuse. Il n'en est pas de même lorsqu'on se contente de verser directement le mercure depuis le sommet du tube. L'entonnoir à longue tige (fig. 53) peut servir au même usage. Les tubes ainsi remplis sont bouchés avec le doigt et retournés sur la cuve.

Transvasements. — Pour transvaser un gaz d'une éprouvette dans une autre, de petite ouverture, on se sert d'un entonnoir renversé dont le col est introduit sous le mercure dans l'orifice de l'éprouvette pleine de mercure, qui doit recevoir le gaz; on tient celle-ci presque verticalement de la main gauche. L'ouverture du tube contenant le gaz à transvaser est amenée sous l'entonnoir, et inclinée peu à peu de manière à laisser passer le gaz dans l'entonnoir. Comme les cols étroits des entonnoirs ne livrent passage au gaz qu'avec une certaine difficulté, on a soin de n'incliner l'éprouvette que par saccades, et de laisser monter entièrement le gaz amassé dans l'entonnoir avant d'en faire entrer une nouvelle dose.

On peut se dispenser d'employer l'entonnoir, à condition que l'ouverture des éprouvettes ne soit pas par trop petite ; les transvasements se font alors plus vite, et sans pertes, si l'on est quelque peu exercé. Cependant, quand il est très important de ne rien perdre, il vaut mieux se servir de l'entonnoir (1).

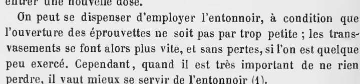


Fig. 54.

Emploi des réactifs. Pipettes courbes, etc. — Pour mettre un liquide réactif en contact avec un gaz renfermé dans une éprouvette sur la cuve, on se sert de pipettes courbes. La pipette courbe usuelle est représentée (fig. 54). On aspire, par le sommet de cette pipette, le liquide placé dans un verre, on bouche le tube avec le doigt et l'on introduit le bec courbé de la pipette sous l'orifice

(1) Dans bien des cas, d'ailleurs, il est indifférent de perdre une bulle de gaz ou deux, même dans des analyses quantitatives. En effet, quand la séparation d'un gaz est faite dans un mélange, et qu'on procède à la séparation d'un autre gaz, peu importe qu'on opère sur la totalité ou sur une partie du résidu laissé par la première séparation, pourvu qu'on fasse, avant de commencer la seconde opération, une nouvelle lecture de volume.

de l'éprouvette; en soufflant par l'autre extrémité, on fait passer le liquide de la pipette dans le tube. Comme, en général, on n'use pas de grandes quantités de réactifs, on peut le plus souvent remplacer ces pipettes courbes par de simples bouts de tube, étirés et courbés à leur extrémité inférieure.

Quand on souffle dans la pipette courbe, on est exposé à faire passer de trop grandes doses de réactif; ce qui a souvent des inconvénients, soit parce qu'on augmente les causes d'erreur dans les expériences de mesure (en raison du gaz dissous par les réactifs), soit parce qu'on risque de ne pas apercevoir une réaction lorsque le gaz qui la produit n'est qu'en très faible quantité par rapport au réactif : C'est ainsi que pour constater une trace d'acétylène (par le chlorure cuivreux ammoniacal) dans un mélange gazeux qui n'en renferme que des traces, il convient de n'employer qu'une seule goutte de réactif; pour introduire cette goutte, on maintient la pipette courbe bouchée avec le doigt, et on donne quelques secousses en choquant la courbure inférieure contre le bord de l'éprouvette; on fait ainsi monter la petite goutte de liquide qui se trouve à l'orifice effilé de la pipette (1).

De très petits tubes bouchés, faits avec des tubes à gaz ordinaires et longs de 1 ou 2 centimètres, sont encore très commodes pour faire monter dans une éprouvette de faibles quantités de liquide ; on remplit ces tubes avec le réactif, on les bouche en les tenant entre le pouce et l'index, et on transvase leur contenu sous le mercure, dans le gaz à examiner. Les plus petits de ces tubes sont souvent encore beaucoup trop grands; en pareil cas, on les remplit partiellement de mercure de manière à diminuer la capacité où l'on introduit le réactif.

Séparer un gaz du liquide avec lequel on l'a mis en contact, est une des opérations les plus fréquentes, et aussi les plus fastidieuses, de l'analyse des gaz.

Un moyen grossier mais rapide pour extraire d'une éprouvette une petite quantité de liquide, consiste à introduire dans l'éprouvette une boule de papier buvard (qu'on a pressée entre les doigts sous le mercure pour enlever l'air qu'elle emprisonne dans ses plis) ; avec un seul transvasement, on sépare ensuite complètement le gaz du liquide. Dans un appareil de Russell (voyez p. 172) on utilise, pour le même but, des boules de coton humide.

En général, on est obligé soit d'employer des pipettes à gaz de construction spéciale, soit d'effectuer un certain nombre de transvasements successifs; s'il y a beaucoup de liquide, on transvase d'abord la plus grande partie possible de ce liquide dans une autre éprouvette sans laisser passer de gaz; on arrive à ce résultat en inclinant très lentement l'éprouvette qui contient le gaz au-dessous de l'ouverture de l'autre; si l'éprouvette est assez étroite, on peut encore y introduire une tige de verre ayant un diamètre à peu près égal au diamètre intérieur de l'éprouvette; en enfonçant cette tige graduellement, on détermine la sortie du liquide qui remonte à la surface de la cuve et l'on s'arrête avant que le gaz commence lui-même à sortir.

(1) Les pipettes qu'on trouve dans le commerce ont généralement la petite branche courbe beaucoup trop longue. Il vaut mieux les courber soi-même, faire la courbure très brusque, et effiler le tube à un centimètre au-dessus de cette courbure.

Lorsqu'il y a peu de liquide, surtout lorsque ce liquide est épais, on procède différemment et l'on tâche, au moyen d'un tour de main qui ne s'acquiert qu'avec l'habitude, de faire passer le gaz dans une autre éprouvette sans laisser au liquide le temps de monter. Pour arriver à ce résultat, il faut placer les deux ouvertures des deux éprouvettes l'une près de l'autre sous le mercure, puis abaisser d'un coup brusque et relever immédiatement l'éprouvette qui contient le gaz; si cette manœuvre est bien réussie, le liquide reste adhérent aux parois de la première éprouvette et n'a pas le temps de suivre le gaz dans son ascension; cette petite manipulation, qui demande un peu d'adresse, réussit fort bien, par exemple, pour séparer les quelques gouttes de solution de potasse concentrée qui servent à l'absorption de l'acide carbonique. On arrive à une séparation complète, quelquefois du premier coup, quelquefois après deux ou trois transvasements successifs.

Ces procédés de séparation ont l'inconvénient de laisser répandre les liquides en plus ou moins grande quantité sur la surface de la cuve; cet inconvénient est minime dans bien des cas, mais quelquefois assez désagréable, comme par exemple lorsque le liquide est une solution de pyrogallate de potasse; ce réactif produit en effet sur les mains de l'opérateur des taches noires fort difficiles à faire disparaître.

En pareil cas, on préférera se servir de l'une des différentes pipettes à gaz et on emploiera également ces instruments lorsqu'on voudra effectuer le transvasement d'un gaz sans risquer d'en perdre aucune trace.

Pipettes à gaz. — La pipette à gaz représentée dans la figure 55, est le plus

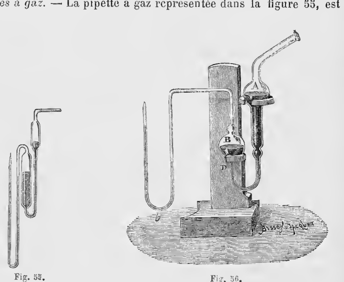


Fig. 55. Fig. 56.

simple de tous ces appareils et fonctionne à la manière de la pipette Doyère (1). La pipette de M. Berthelot (fig. 56) semblable pour la forme à la pipette Doyère, en

(1) Pour la description de cet instrument, nous renvoyons le lecteur à la page 199, où se trouvent décrites les manipulations relatives à l'appareil Doyère.

diffère par ses dimensions qui sont un peu plus grandes, et peut être séparée de son support. L'instrument étant rempli de mercure depuis l'orifice *a* jusqu'un peu au-dessus du niveau E, on le saisit dans la main entre E et A; on introduit sous le mercure la partie capillaire *abc* et on fait monter *ab* jusqu'au sommet de l'éprouvette contenant le gaz; on aspire alors avec la bouche à l'autre extrémité, ce qui détermine le passage du gaz dans la boule B. (Pour diminuer l'effort d'aspiration qui est quelquefois assez pénible, on enfonce autant que possible l'éprouvette dans le mercure.) Lorsque tout le gaz a passé et que le liquide arrive au sommet de l'éprouvette, on abaisse brusquement l'extrémité effilée *a* au-dessous du mercure sans cesser d'aspirer avec la bouche, le gaz se trouve alors isolé de la boule B et l'on peut retirer la pipette hors de l'éprouvette; cependant, quelle que soit l'habileté de l'opérateur, il est difficile de ne pas aspirer en même temps quelques gouttes de liquide. Il s'agit ensuite de faire passer le gaz que contient la boule B dans une autre éprouvette; à cet effet, on remplit de mercure une éprouvette étroite et longue, on y introduit sous le mercure le tube capillaire *ab* et on soulève le tout au-dessus de la surface du mercure autant que le permet la longueur de l'éprouvette; la pression en *a* se trouvant diminuée de la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette, il arrive en général, que le gaz sort de lui-même hors de la boule B et passe dans l'éprouvette. Quelquefois, il faut déterminer l'augmentation de pression nécessaire en A, en soufflant avec la bouche. Si cette manœuvre est trop pénible, on la rend plus facile en ajoutant du mercure dans la branche AE. Lorsque, pendant l'aspiration, on a laissé passer du liquide dans la pipette, on cherche autant que possible à ne pas laisser sortir ce liquide de la pipette pendant le transvasement dans une nouvelle éprouvette. Ces diverses manœuvres sont un peu délicates, et même assez fatigantes pour l'opérateur, surtout quand les dimensions des pipettes ne sont pas bien réglées.

Certaines pipettes portent un robinet en E (voyez fig. 123); comme le trou de ce robinet est en général très étroit, la difficulté des aspirations et des insufflations est considérablement accrue. Ce robinet permet, lorsque le gaz a commencé à sortir, de ne le laisser passer par le tube capillaire que graduellement, et de s'arrêter lorsque le liquide approche du bec de la pipette.

D'autres formes ont été données à ces appareils. La plus heureuse nous paraît être celle qu'a imaginée M. Salet (fig. 57). Ici, l'aspiration est produite par le jeu d'un réservoir mobile A plein de mercure, que relie à la pipette un tube en caoutchouc épais. La portion antérieure de l'appareil est semblable à la pipette Doyère. En *f*, se trouve un robinet servant à régler la vitesse d'écoulement du mercure dans un sens ou dans l'autre, par suite la vitesse d'entrée ou de sortie du gaz. Au-dessus, est un second robinet *h*, qui reste fermé pendant les manœuvres et qui ne sert que pendant le remplissage de l'appareil. Supposons les robinets fermés, et le tout plein de mercure : pour faire entrer un gaz dans la pipette, on introduit le bec, sous le mercure, dans l'éprouvette; on abaisse le réservoir dans la position C (ou même plus bas, en le tenant à la main, s'il est nécessaire). Une diminution de pression se produit : par suite, le gaz est aspiré cette aspiration, grâce au robinet *f*, se fait avec autant de lenteur qu'on le désire ; pour séparer le gaz du liquide qui l'accompagne dans l'eprouvette, il n'y

a qu'à fermer ce robinet au moment précis où le liquide va passer. L'opération inverse, c'est-à-dire le passage du gaz de la pipette dans une éprouvette, se fait avec non moins de facilité : on relève le réservoir dans la position D, et on règle l'écoulement du gaz avec le robinet *f* : on ferme aussitôt le robinet quand on voit arriver au sommet du bec le liquide que conteint la pipette.

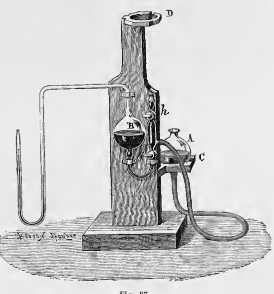


Fig. 57.

On peut, avec grand avantage, introduire les réactifs divers dans les pipettes mêmes, y faire passer le gaz, agiter pour produire l'absorption, et faire repasser le gaz dans une éprouvette sans laisser sortir le liquide. C'est la meilleure manière de se servir de ces pipettes (1). Il est bon d'en avoir une pour chaque réactif.

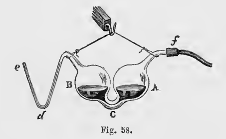


Fig. 58.

La pipette Salet, montée sur un pied en bois, ne se prête pas facilement aux manipulations sur la cuve à mercure ordinaire ; il convient de transporter les éprouvettes sur une petite cuve de Doyère (voyez p. 201).

La petite pipette, représentée dans la figure 58, peut servir pour faire

(1) C'est pour servir de réservoir aux réactifs que Doyère a inventé sa pipette, qui d'ailleurs n'est qu'une modification de celle d'Ettliug.

passer dans une éprouvette quelques bulles d'un gaz donné; par exemple, pour introduire l'oxygène dans les eudiomètres ou dans les tubes laboratoires de divers appareils, lorsqu'on se propose de faire détoner des gaz combustibles. Cette pipette est formée de deux boules de verres A et B de 50 centimètres de diamètre environ, reliées à leur base par un tube capillaire C qui ne laisse passer le mercure que lentement, de manière à permettre de bien régler l'écoulement. Cette pipette se remplit comme la pipette Doyère, par aspiration, la pointe *ed* étant introduite sous le mercure dans une cloche contenant le gaz. Avant de la retirer, on aspire aussi un peu de mercure pour remplir le tube *d* et isoler ainsi le gaz entre deux surfaces de mercure.

CHAPITRE II

DES RÉACTIFS — DE LEUR PRÉPARATION. DE LEUR MODE D'EMPLOI

Un petit nombre de réactifs absorbants suffisent pour caractériser et pour séparer la plupart des gaz; cependant, la composition de certains mélanges ne peut être élucidée que par l'emploi simultané des réactifs absorbants et des méthodes de combustion eudiométrique. L'usage des réactifs absorbants conduit à des résultats plus rapides et en général plus précis que les combustions. On a donc recours à ces réactifs aussi souvent qu'on le peut. La découverte de nouvelles substances, propres à la séparation des certains gaz que nous ne savons doser que par combustion ou par différence (hydrogène, carbures forméniques, azote), présenterait un vif intérêt.

Les réactifs absorbants ont, en effet, un précieux avantage : c'est qu'on peut les employer à la séparation d'un gaz donné, sans qu'il soit nécessaire de connaître approximativement à l'avance en quelle proportion le gaz se trouve dans le mélange. Comme l'a fait observer Doyère, leur application se fait sans tâtonnements, sans aucune de ces incertitudes presque inévitables dans les combustions eudiométriques, incertitudes résultant de la nécessité de connaître à peu près, d'avance, la composition des mélanges sur lesquels on opère, afin d'en pouvoir effectuer la détonation dans des conditions de combustion complète (voyez *Limites de combustion*, p. 143).

Les réactifs absorbants, dont, au reste, il est impossible de se passer dans la majeure partie des cas, sont d'un emploi très précis, lorsque, sous un petit volume, ils agissent sur une grande quantité de gaz. Ainsi, l'eau est un très bon absorbant du gaz ammoniac, du gaz chlorhydrique et des autres gaz acides. La potasse en solution concentrée, ou sous forme de fragments solides humectés d'eau, est un excellent réactif de l'acide carbonique; le chlorure cuivreux acide absorbe fort bien l'hydrogène phosphoré et l'oxyde de carbone, etc. Quant à ceux qui, sous un volume donné, n'absorbent qu'un assez faible volume de gaz, leur emploi est moins commode et exige quelques précautions spéciales; il est nécessaire, non seulement que ces réactifs ne puissent pas céder au mélange gazeux les éléments de l'air qu'ils sont susceptibles d'avoir dissous, il faut encore qu'ils soient à l'avance saturés du gaz résidu, dont ils ne doivent pas dissoudre la moindre trace; en un mot, il faut qu'ils exercent exclusivement leur action

sur le gaz que l'on veut séparer, sans rien céder au résidu, et sans lui rien prendre. Enfin les réactions doivent être rendues, aussi promptes que possible, par le concours d'une agitation énergique, de manière à permettre d'opérer dans un temps assez court pour que les conditions physiques, température et pression, restent sensiblement les mêmes, du commencement à la fin de l'opération.

Ces conditions sont très exactement remplies en général, lorsqu'on se sert, avec les précautions voulues, des instruments de mesure précis, dont nous donnerons plus loin la description, principalement de l'appareil de Doyère.

Nous décrirons, dans le chapitre suivant, les divers réactifs, leur mode de préparation, les différentes circonstances de leur emploi sur la cuve à mercure; certains appareils, notamment celui de Bunsen, exigent l'emploi de réactifs préparés d'une manière spéciale : ces détails seront donnés avec la description de ces appareils.

1. Eau. — L'eau est fréquemment employée pour absorber divers gaz très solubles, tels que les hydracides, l'ammoniaque, les fluorures de bore et de silicium, etc. Une quantité d'eau extrêmement faible suffit pour dissoudre des volumes considérables de ces gaz. D'autres gaz, également solubles, ne sont absorbés qu'en faibles proportions, tels sont : l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'oxyde de méthyle, l'acétylène, etc. Par suite, en n'introduisant, dans un mélange d'un gaz très soluble et d'un gaz moyennement soluble, que des quantités modérées d'eau, on arrive à faire très aisément des séparations d'une exactitude suffisante. C'est ainsi qu'on peut doser l'acide chlorhydrique, en présence de l'acide carbonique, en faisant passer dans l'éprouvette une ou deux gouttes d'eau, qui dissolvent l'hydracide totalement et n'absorbent qu'une dose insignifiante d'acide carbonique.

2. Eau bouillie. — Il est souvent nécessaire d'employer à la dissolution d'un gaz un grand volume d'eau, ou de tout autre réactif liquide. Dans ce cas, pour obtenir des résultats précis, il faut avoir soin d'éliminer, d'abord de ce liquide, l'air qu'il tient en dissolution, et qui, se diffusant dans le mélange gazeux, pourrait fausser les résultats. Le plus simple moyen d'avoir de l'eau privée d'air consiste à la faire bouillir et à la conserver à l'abri de l'air; on procède comme il suit; le procédé s'applique surtout à l'eau et à l'alcool absolu, mais la plupart des autres réactifs liquides peuvent être purifiés de la même manière :

On étire à la lampe un matras d'essayeur vers l'origine du col et on recourbe la partie étirée de manière à lui donner la forme représentée dans la figure 59. On remplit d'eau le ballon ainsi préparé, en procédant comme pour remplir de mercure un thermomètre, c'est-à-dire en chauffant légèrement et en plongeant la pointe dans l'eau, de manière à laisser par refroidissement pénétrer un peu du liquide, qu'on vaporise de nouveau pour achever le remplissage. Le matras plein est alors chauffé, et l'eau est maintenue en ébullition

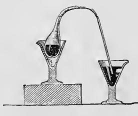


Fig. 59.

jusqu'à ce que le tiers ou la moitié de son volume ait été volatilisé. Au moment d'éteindre le feu, on fait plonger sous du mercure la pointe effilée du matras : pendant le refroidissement, le mercure remplace l'eau expulsée et le matras se trouve entièrement rempli. Pour se servir de cette eau bouillie, on renverse le matras sur la cuve à mercure, et à l'aide d'une pince on casse sous le mercure toute la pointe effilée jusqu'au col. L'eau peut être ensuite transvasée à volonté dans des éprouvettes, et maniée à l'abri de l'air (1).

On peut encore faire bouillir l'eau pendant longtemps dans une fiole, dont le col a été d'avance étiré (fig. 60). Quand l'ébullition a été suffisamment pro-

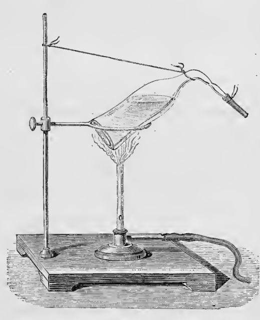


Fig. 60.

longée, on ferme le caoutchouc pendant qu'on enlève le feu, et on scelle le ballon par un coup de chalumeau dans la partie étranglée. Les liquides, ainsi privés d'air, doivent produire, par le choc contre les parois du verre, le bruit bien connu du marteau d'eau.

3. Alcool absolu. — L'alcool absolu est un autre dissolvant fréquemment employé. On élimine l'air dissous en le faisant bouillir comme il vient d'être dit.

L'alcool sert principalement à dissoudre le protoxyde d'azote, quelquefois aussi le gaz des marais. L'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, divers carbures sont assez solubles dans ce liquide (voyez *Tables de solubilité*, p. 234).

(1) L'eau ainsi privée d'air dissout immédiatement, en très petite quantité il est vrai, les gaz les moins solubles, tels que l'hydrogène, l'azote, l'air. La dissolution se fait presque aussi vite que celle de l'ammoniaque dans l'eau, mais à la condition de n'opérer que sur une bulle de gaz extrêmement petite.

La tension de vapeur de l'alcool est assez considérable aux températures ordinaires pour qu'il soit nécessaire, même dans des essais grossiers, de tenir compte, en faisant les lectures, de cette tension, ou d'éliminer la vapeur d'alcool si cela est possible, en agitant le résidu gazeux avec un peu d'acide sulfurique.

4. Potasse et solutions alcalines. — La potasse est un des réactifs les plus fréquemment mis en usage. Elle sert surtout à l'absorption de l'acide carbonique; elle absorbe aussi les gaz suivants : chlore et composés oxygénés du chlore, vapeur de brome, acide hypoazotique, ammoniaque et méthylamines (absorbés seulement par les solutions de potasse non concentrées), acide sulfureux, oxychlorure de carbone, chlorure de cyanogène, acide chlorhydrique acide bromhydrique, acide iodhydrique, fluorure de bore, fluorure de silicium, hydrogène sulfuré, hydrogène telluré, cyanogène et vapeurs d'acide cyanhydrique, oxysulfure de carbone (absorption très lente), oxyde de méthyle. C'est donc seulement après avoir, par des procédés convenables, séparé les divers gaz ci-dessus, qu'on pourra se servir de la potasse pour séparer ou doser l'acide carbonique. Dans beaucoup de cas, la potasse pourra être également employée au dosage et à la séparation de l'un des gaz précités en présence d'un gaz ou d'un mélange gazeux non absorbable.

La potasse n'est donc pas un réactif spécial de tel ou tel gaz en particulier ; mais son emploi n'en est pas moins précieux, car il permet de distinguer les gaz en deux grandes catégories, ceux qui sont absorbés et ceux qui ne le sont pas. Aussi, ce réactif est-il toujours le premier employé lorsqu'on procède à la recherche qualitative d'un gaz ou d'un mélange.

La potasse exerce, d'ailleurs, certaines actions caractéristiques : ainsi, l'hydrogène silicié est, non pas absorbé, mais détruit avec dégagement d'hydrogène, en sorte que le volume du gaz devient quadruple.

La potasse s'emploie tantôt sous forme solide, tantôt en solutions plus ou moins concentrées. La potasse en cylindres ou en pastilles est d'un usage constant dans l'analyse des gaz : on casse aisément ces petits cylindres en fragments d'un volume convenable. Solide et sèche, la potasse, n'absorbe les gaz que lentement, parce qu'il se forme à la surface du fragment une mince couche du sel résultant de la réaction, carbonate, chlorure, etc., en sorte que l'intérieur du fragment se trouve protégé contre l'action ultérieure du gaz. Il est donc bien préférable de mouiller la potasse avant de l'introduire dans l'éprouvette; l'absorption est ainsi beaucoup plus prompte, surtout lorsqu'on la favorise par l'agitation. L'emploi de ces morceaux de potasse humide offre un autre avantage. Les petites bulles d'air, dont la masse solide est imprégnée, disparaissent lorsqu'on mouille le fragment, et ne risquent plus d'introduire dans le gaz une cause d'impureté.

Dans certains cas, on préfère employer des solutions alcalines concentrées; on les introduit dans l'éprouvette avec une pipette courbe.

La potasse solide et même les solutions concentrées de potasse sont extrêmement avides d'eau. Il convient de tenir compte de cette circonstance dans le cas où les mesures précédentes auraient été faites sur un gaz humide. Lorsqu'on emploie des solutions non saturées, le gaz résidu est plus ou moins riche en vapeur

d'eau, selon la concentration. Il faut alors, avant de faire les lectures, dessécher complètement le gaz, ou, si l'on a les éléments nécessaires, évaluer la tension de vapeur de la solution à la température de l'expérience. Bunsen a dressé le tableau des tensions de vapeur de solution de soude, à 7 p. 100 NaO, HO, entre $-1°$ et $+15°$ (voyez Tableau X, p. 269).

5. Eau de chaux, eau de baryte. — L'eau de chaux, ainsi que l'eau de baryte, sert de réactif qualitatif pour démontrer l'existence de l'acide carbonique dans un mélange gazeux. Lorsque le gaz sur lequel on opère contient beaucoup d'acide carbonique, il faut employer une assez grande quantité d'eau de chaux, afin d'éviter que le carbonate de chaux précipité se dissolve dans l'excès du gaz carbonique.

On se sert souvent de l'eau de chaux pour constater la présence de l'acide carbonique dans les produits de la combustion d'un gaz, ou, en d'autres termes, pour constater l'existence du carbone dans ce gaz.

6. Acide sulfurique, acide sulfurique bouilli, acide fumant. — L'acide sulfurique absorbe rapidement un certain nombre de gaz, notamment les gaz alcalins et divers carbures d'hydrogène. C'est surtout de l'acide bouilli qu'il convient de faire usage. On prépare cet acide très aisément en faisant bouillir l'acide pur du commerce dans une capsule de porcelaine, pendant une demi-heure environ; on retire la capsule pendant qu'elle est encore chaude et on la place sous une cloche à l'abri de l'air humide. Après refroidissement, on verse le liquide dans des flacons où il se conserve sans altération si l'on a soin d'essuyer, chaque fois qu'il y a lieu, le bouchon et le col des flacons: sans cette précaution, l'acide, qui a mouillé le bord extérieur du col, attire peu à peu l'humidité et forme une couche liquide qui retombe ensuite dans le flacon quand on retire le bouchon ; le réactif s'hydrate ainsi rapidement, et ne peut plus rendre les mêmes services.

L'acide sulfurique bouilli convient fort bien à l'analyse des carbures d'hydrogène. Il absorbe, en effet, immédiatement les divers gaz éthyléniques et acétyléniques, à savoir : le propylène C^6H^6, l'allylène C^6H^4, les vapeurs de butylène C^8H^8, de crotonylène C^8H^6, de diacétylène C^8H^4, d'amylène $C^{10}H^{10}$, de valérylène $C^{10}H^8$, d'hexylène $C^{12}H^{12}$. L'éthylène seul, parmi les carbures $C^{2n}H^{2n}$, n'est pas absorbé immédiatement, mais exige le concours d'une agitation énergique et prolongée au contact de l'acide bouilli. Ces divers carbures sont tantôt polymérisés comme l'amylène, tantôt changés en combinaisons sulfuriques. L'acétylène est aussi quelque peu absorbé.

Ainsi l'emploi de l'acide sulfurique bouilli est fort précieux dans l'analyse des carbures d'hydrogène, car il permet de séparer en deux groupes les gaz de ce genre : l'un de ces groupes comprend les carbures acétyléniques et éthyléniques, à l'exception de l'éthylène; l'autre comprend des carbures non absorbés, c'est-à-dire le formène et ses homologues, et l'éthylène. L'usage ultérieur du brome permet de faire, dans une certaine mesure, des distinctions plus précises (voyez *Analyse des gaz pyrogénés*, p. 106).

L'emploi méthodique de l'acide sulfurique bouilli, pour l'analyse des carbures, a été étudié par M. Berthelot.

L'acide sulfurique fumant a été quelquefois préconisé pour l'analyse des carbures, mais il présente divers inconvénients : il absorbe à peu près les mêmes carbures que le brome, tandis que l'action du brome, complétant celle de l'acide bouilli, permet certaines séparations. Assez fréquemment, l'acide sulfurique fumant, au contact des gaz carbonés, dégage des proportions notables d'acide sulfureux. Son emploi est d'ailleurs moins facile que celui de l'acide bouilli, parce qu'il émet des vapeurs d'acide anhydre dont il est indispensable de se débarrasser avant de faire les lectures, ce qui nécessite des transvasements, inutiles lorsqu'on se sert de l'acide bouilli.

Le tableau suivant résume les actions exercées sur les gaz carbonés par l'acide sulfurique.

NOMS DES GAZ.	ACIDE ORDINAIRE.	ACIDE FUMANT.
Hydrogène	Insoluble.	Insoluble.
Oxyde de carbone	Insoluble.	Insoluble.
Gaz des marais	Très peu soluble.	Très peu soluble.
Hydr. d'éthylène	Très peu soluble.	Très peu soluble.
Hydr. de propylène	Très peu soluble.	Très peu soluble.
Hydr. de butylène	Très peu soluble.	Très peu soluble.
Éthylène	Soluble très lentement.	Soluble lentement.
Propylène	Soluble.	Soluble rapidement.
Butylène	Soluble.	Soluble rapidement.
Vapeur d'amylène	Soluble.	Soluble rapidement.
Acétylène	Soluble lentement.	Soluble.
Allylène	Soluble.	Soluble rapidement.
Vapeur d'alcool	Très soluble.	Très soluble.
Vapeur d'éther	Soluble.	Soluble.

L'acide sulfurique est encore fréquemment utilisé dans les manipulations analytiques comme agent desséchant. Le contact d'une goutte ou deux d'acide ordinaire suffit pour éliminer très promptement d'un mélange gazeux toute trace de vapeur aqueuse. On s'en sert aussi pour enlever les vapeurs ammoniacales, par exemple après qu'on a fait agir sur un gaz le chlorure cuivreux ammoniacal.

L'acide sulfurique ne peut pas toujours être employé à la dessiccation des gaz. En effet, il agit énergiquement sur un grand nombre de gaz (voyez p. 34). En pareil cas, on se sert d'un fragment de potasse ou de chlorure de calcium fondu.

7. Brome. — Le brome sert à séparer ou à doser les carbures éthyléniques, et en particulier l'éthylène (celui-ci n'étant pas absorbé par l'acide sulfurique, tandis que ses homologues supérieurs le sont aisément). L'usage de ce réactif a été introduit par M. Berthelot, qui en a souvent fait usage au cours de ses recherches sur la composition des gaz pyrogénés (voyez p. 106).

Le brome du commerce est suffisamment pur pour les besoins de l'analyse des gaz. Quelquefois, cependant, lorsqu'il est nécessaire, après l'absorption, de constater s'il s'est formé un carbure bibromé tel que $C^4H^4Br^2$, il est utile de vérifier d'avance si le brome employé ne laisse par lui-même aucun résidu liquide inso-

luble sous l'action d'une lessive alcaline ou d'une solution d'acide sulfureux.

Le brome attaquant le mercure, il est nécessaire de l'employer sur l'eau. Si l'on prend quelques précautions, les inexactitudes résultant de la présence de l'air dissous dans l'eau, qui peut se mélanger au gaz, sont à peu près complètement évitées, et ce mode d'analyse est à peine moins exact que les mesures faites sur le mercure dans les conditions ordinaires. Voici, d'après M. Berthelot, comment on procède.

Le gaz, ou le mélange gazeux à traiter par le brome, est introduit dans un tube gradué; ce gaz est généralement un résidu d'analyse sur lequel on a fait agir déjà divers réactifs, tels que la potasse, le chlorure cuivreux, acide et ammoniacal, l'acide sulfurique, etc., ne contenant plus, en un mot, de gaz notamment absorbables par l'eau. On transporte ce tube du mercure sur l'eau, en le bouchant avec le doigt et en le plongeant dans un verre plein d'eau; le mercure tombe au fond du verre lorsqu'on ôte le doigt, et se trouve remplacé dans le tube par de l'eau. Le verre et le tube sont ensuite plongés dans une cuve à eau, ou plus simplement dans une grande terrine (fig. 61.) Après avoir maintenu quelque temps le gaz sous l'eau pour lui en faire prendre la température, on fait la lecture du volume.

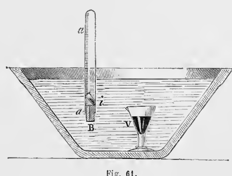


Fig. 61.

Pour manier le brome sans difficulté, on a placé d'avance, au fond de la terrine, un petit verre V contenant un peu de brome; on en verse une quantité convenable (quelques gouttes suffisent en général), dans un petit tube bouché, d'une capacité de 1/2 ou 1 centimètre cube; cette manipulation se fait entièrement sous l'eau, de sorte qu'on évite les vapeurs désagréables du brome. Le petit tube, entièrement ou partiellement plein de brome, est alors introduit dans le tube gradué qu'on ferme avec un bouchon B. Ce bouchon doit être percé d'un trou dans lequel passe un bout de tube capillaire. On agite le tube gradué en fermant l'orifice avec le doigt : les vapeurs de brome se répandent dans l'atmosphère gazeuse et y produisent l'action voulue; si l'absorption est rapide et considérable, il faut laisser à mesure rentrer l'eau par le petit tube capillaire, de manière à éviter qu'il se produise un vide dans le tube gradué; car, en ce cas, les gaz de l'eau se dégageraient en proportion plus ou moins grande, et fausseraient les résultats de l'analyse. Quand on juge l'absorption terminée (ce qui a lieu très rapidement pour l'éthylène et ses homologues; l'acétylène, au contraire,

reste souvent quelque temps au contact avec le brome sans réagir, puis la combinaison a lieu tout à coup; la vapeur de benzine n'est absorbée que lentement), on retire le bouchon du tube gradué en plaçant son extrémité au-dessus du petit verre à brome, où retombe le petit tube et l'excès de brome liquide; puis, on fait passer dans le tube gradué un fragment de potasse solide, et l'on agite quelques instants en bouchant avec le doigt, pour absorber la vapeur de brome en excès qui augmente notablement la tension réelle du résidu gazeux; enfin, on fait la lecture du volume.

Si la dose de gaz absorbable est très faible, il faut éviter que le tube soit trop rempli, car l'augmentation de volume produite par la grande tension de vapeur du réactif pourrait déterminer la sortie d'un peu de gaz lorsqu'on vient à retirer le bouchon.

Le tube est ensuite reporté sur le mercure; on extrait l'eau qu'il contient, et on continue l'analyse (recherche des carbures forméniques, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote).

8. Chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique. — Le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique est le réactif absorbant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène phosphoré. On le prépare très facilement de plusieurs manières : soit en dissolvant le chlorure cuivreux précipité lui même dans l'acide chlorhydrique ordinaire, soit en dissolvant à chaud, dans l'acide chlorhydrique, du cuivre métallique ou de l'oxyde de cuivre; on obtient ainsi une dissolution d'un brun noir, en partie perchlorurée par le contact de l'air; on la verse dans des flacons remplis de tournure de cuivre et bien fermés avec des bouchons de caoutchouc. Au contact du cuivre métallique, le chlorure est entièrement réduit à l'état de chlorure cuivreux et la solution finit par se décolorer complètement. En même temps, si la proportion de cuivre dissoute est assez grande, il se dépose, dans le fond du flacon et sur la tournure de cuivre qu'il renferme, des cristaux brillants de chlorure cuivreux; de sorte qu'on renouvelle aisément la provision de réactif, en ajoutant, de temps à autre, de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les cristaux qui se sont formés. Le cuivre finit lui-même par disparaître peu à peu.

Le chlorure cuivreux acide absorbe rapidement l'oxygène; on doit donc le manier autant que possible à l'abri de l'air.

Il attaque assez énergiquement le mercure; on peut, néanmoins, l'employer sur la cuve sans crainte d'altérer profondément la masse du métal.

Le réactif cuivreux est principalement usité pour séparer et doser l'oxyde de carbone. Les solutions concentrées absorbent environ vingt fois leur volume de ce gaz. Quand le liquide est légèrement teinté de brun (par suite de son contact avec l'air), il se décolore en présence de l'oxyde de carbone.

Le dosage de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ne peut se faire évidemment qu'après la séparation de l'oxygène et de divers autres gaz absorbés par le réactif (gaz alcalins, hydr. phosphoré, hydr. arsénié, etc.). Après l'absorption, il faut, si l'on veut faire une lecture exacte, éliminer le réactif, et faire passer dans le gaz résidu un fragment de potasse, afin d'enlever les vapeurs chlorhydriques qu'il peut contenir.

L'hydrogène phosphoré est aussi absorbé en grande quantité par le chlorure cuivreux acide : Ainsi, d'après M. Riban, 1[cc] de solution cuivreuse contenant $0^{gr},202$ de chlorure Cu^2Cl peut absorber jusqu'à 132[cc] d'hydrogène phosphoré.

Le chlorure cuivreux est, pour l'oxyde de carbone et pour l'hydrogène phosphoré, un excellent réactif, en ce sens, qu'on peut, en chauffant légèrement le réactif, régénérer à l'état de pureté les gaz absorbés et les caractériser par d'autres réactions. Au contraire, l'oxygène, l'hydrogène arsénié, également absorbés par le réactif, ne sont pas mis en liberté sous l'action de la chaleur.

9. Chlorure cuivreux ammoniacal. — Le chlorure cuivreux ammoniacal se prépare en dissolvant le chlorure cuivreux solide dans l'ammoniaque, ou mieux en ajoutant de l'ammoniaque à la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Pour éviter le contact de l'air, on opère dans un ballon à moitié rempli de solution chlorhydrique et plongé dans une terrine d'eau froide; on y verse rapidement de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'on voie apparaître une coloration brun verdâtre, qui devient bleue au contact de l'air. Généralement, il se forme en même temps un précipité de chlorure cuivreux en excès. On laisse refroidir un peu le ballon après l'avoir bien bouché ; puis on introduit le liquide bleu dans des flacons entièrement remplis de tournure de cuivre et fermés avec un bouchon de caoutchouc ; au bout d'un certain temps, le cuivre réduit à l'état de protochlorure ammoniacal le bichlorure formé au contact de l'air ; le réactif finit ainsi par devenir à peu près incolore ; s'il est tout à fait concentré, on ne parvient guère à lui enlever complètement sa teinte bleue. Ainsi préparé, le chlorure cuivreux ammoniacal contient un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, qui ne gêne nullement les réactions.

On peut vérifier la sensibilité du réactif, en introduisant quelques gouttes dans un petit flacon rempli de gaz d'éclairage; le réactif est bon, s'il se produit dans ces conditions un précipité rouge violet d'acétylure cuivreux.

Le chlorure cuivreux est employé dans l'analyse des gaz pour caractériser et doser approximativement l'acétylène ; au contact de ce gaz, il donne un précipité d'un beau rouge, plus ou moins violacé si l'acétylène est en petite quantité. L'allylène est également précipité, mais en jaune.

Le chlorure cuivreux ammoniacal absorbe, en outre, l'oxyde de carbone et l'oxygène. Il faut donc, avant de s'en servir pour doser l'acétylène, avoir préalablement éliminé ces deux gaz.

Les gaz, ayant subi l'action du chlorure cuivreux, renferment des vapeurs ammoniacales; avant de procéder aux lectures, on doit traiter le résidu par une goutte d'acide sulfurique, ou simplement par l'eau, si l'on fait les mesures sur des gaz humides.

10. Sulfate de protoxyde de chrome. — La solution de sulfate de protoxyde de chrome est un réactif rarement employé ; il jouit de propriétés hydrogénantes très marquées : par exemple, il absorbe d'abord l'acétylène, fixe sur lui deux atomes d'hydrogène, et redégage finalement de l'éthylène. Cette curieuse réaction a été signalée par M. Berthelot.

On prépare le sulfate de chrome dissous, en réduisant par le zinc une solution

d'alun de chrome. On opère à l'abri de l'air, dans un flacon entièrement rempli d'alun de chrome dissous et de tournure de zinc ; il se dégage de l'hydrogène qui s'échappe par un tube abducteur plongeant dans du mercure. Au bout d'un jour ou deux, la réduction est terminée, et le liquide bleu est transvasé dans de petits flacons, qu'on remplit entièrement et dont les bouchons sont garnis de suif. Pour éviter le contact de l'air, on transvase les solutions sous le mercure.

Lorsqu'on veut se servir de ce réactif pour transformer l'acétylène en éthylène, on l'additionne d'abord d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'oxygène et le bioxyde d'azote sont aussi absorbés par le sulfate de chrome.

11. Pyrogallate de potasse. — Les principaux réactifs, utilisés pour l'absorption de l'oxygène, sont le pyrogallate de potasse, le phosphore et l'hydrosulfite de soude.

Le pyrogallate de potasse se prépare dans l'éprouvette même où doit se faire l'expérience ; on introduit d'abord un fragment de potasse humide (on fait donc du même coup le dosage de l'acide carbonique), puis on ajoute, avec une pipette courbe, une solution aussi concentrée que possible d'acide pyrogallique. Cette solution se fait au moment même de l'expérience, par l'addition d'un peu d'eau à un grand volume d'acide pyrogallique solide ; en général, malgré la grande solubilité de l'acide pyrogallique, il reste une partie insoluble : C'est de l'acide gallique, qui constitue, en effte, l'impureté principale de l'acide pyrogallique du commerce.

Lorsqu'on fait passer la solution pyrogallique, à peu près incolore, dans un gaz contenant de l'oxygène en présence d'un excès de potasse, le liquide prend immédiatement une teinte brun foncé : c'est là un caractère très sensible de l'oxygène. On obtient, en effet, cette teinte brune, même avec des gaz qui ne renferment que des doses non mesurables d'oxygène.

L'absorption de l'oxygène est d'ailleurs assez lente : il convient de la faciliter par une agitation énergique de l'éprouvette. Au bout de deux ou trois minutes, on fait une première lecture et on ajoute une nouvelle dose d'acide pyrogallique ; après avoir agité de nouveau, on constate si le volume n'a pas changé.

Comme il est nécessaire d'employer un assez grand volume de réactif, il est préférable, dans des expériences précises, de faire la solution pyrogallique avec de l'eau bouillie, afin d'éviter l'introduction des gaz dissous dans l'eau. Il faut, en outre, avant de faire la lecture définitive, séparer le gaz résidu au moyen de la pipette Doyère et le sécher avec une goutte d'acide sulfurique ou un fragment de chlorure de calcium; on supprime ainsi les erreurs dues à la tension de la vapeur aqueuse émise par la solution.

Le pyrogallate de potasse présente divers inconvénients : il est, d'abord, d'un emploi désagréable, à cause des taches noires très persistantes qu'il produit sur les mains, et qu'il est assez difficile d'éviter dans les analyses courantes sur la cuve à mercure. D'autre part, divers observateurs, entre autres Calvert, Cloëz et Boussingault, ont signalé une cause d'erreur, assez insignifiante d'ailleurs, contre laquelle il est bon de se prémunir : En effet, lorsque le pyrogallate a été pendant quelque temps en contact avec l'oxygène, il dégage un peu

d'oxyde de carbone : ainsi Calvert (*Comptes rendus*, t. LVIII, p. 873) a observé la mise en liberté, dans certaines conditions, d'une dose d'oxyde de carbone pouvant s'élever à 2 p. 100 de la proportion d'oxygène absorbée.

Voici d'autres chiffres obtenus par Cloëz (*Comptes rendus*, t. LVII, p. 875) :

Oxygène employé.	$0^{lit},3206$
Acide pyrogallique.	2^{gr}
Eau.	8^{gr}
Potasse dissoute dans deux fois son poids d'eau. . . .	4^{gr}
Résidu d'oxyde de carbone après quatre heures.	$0^{lit},01137$

Mais, nous le répétons, cette cause d'erreur est insignifiante dans la plupart des cas, pourvu qu'on opère rapidement et en présence d'un excès de potasse.

Le bioxyde d'azote est aussi absorbé par le pyrogallate ; il se produit alors du protoxyde d'azote (voyez p. 85).

L'absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique exige la séparation préalable des gaz acides ou solubles dans la potasse, et celle du bioxyde d'azote.

12. Hydrosulfite de soude. — Dans beaucoup de cas, l'hydrosulfite de soude peut avantageusement remplacer le pyrogallate comme absorbant de l'oxygène. Ce réactif, découvert par M. Schutzemberger, est d'un emploi très commode, mais a l'inconvénient de ne pas se conserver. On le prépare facilement en versant dans des flacons pleins de tournure de zinc une solution de bisulfite de soude du commerce étendue de son volume d'eau environ. Le flacon étant bien bouché, la réduction du bisulfite s'opère peu à peu avec un échauffement notable du liquide. C'est ce liquide même, sans autre purification, qu'on emploie au dosage de l'oxygène. Ses propriétés absorbantes persistent pendant un jour ou deux.

L'hydrosulfite de soude a été également employé avec succès pour le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau (voyez p. 68).

13. Phosphore. — Le phosphore était autrefois le réactif le plus usité pour absorber l'oxygène ; il n'est plus guère employé.

On l'introduit dans les éprouvettes ou tubes gradués, soit sous forme de bâtons cylindriques, soit sous forme de petites sphères, fondues sous l'eau dans un moule à balle (voyez *Eudiomètre de Bunsen*, p. 164). Le phosphore doit être légèrement humide ; l'absorption de l'oxygène ne se produit pas bien quand la température est trop basse (au-dessous de + 10°). Quand l'oxydation marche bien, on voit apparaître autour du bâton de phosphore des fumées blanchâtres. Avant la lecture, ces fumées doivent être absorbées au moyen d'un fragment de potasse.

14. Sulfate de fer. — Le sulfate de protoxyde de fer en solution concentrée est employé à l'absorption du bioxyde d'azote. Si la dose de gaz à absorber est un peu considérable, on introduit dans le tube, en même temps que la solution, un cristal de sulfate de fer. L'absorption est assez lente. Une solution saturée ne fixe guère qu'un peu plus du double de son volume de bioxyde.

Le dosage du bioxyde d'azote par ce réactif exige la séparation préalable des gaz acides ou solubles dans l'eau. Bien que le sulfate de fer soit facilement

oxydable, la présence de l'oxygène est sans inconvénient, au moins dans une expérience de courte durée.

15. Sulfate de cuivre. — Le sulfate de cuivre absorbe l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, en donnant des précipités noirs; c'est à la séparation des deux derniers de ces gaz qu'on l'emploie, en général, après l'élimination de l'hydrogène sulfuré et des gaz solubles.

L'absorption de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène arsénié par les solutions saturées de sulfate de cuivre est assez lente; on la facilite par l'agitation; s'il y a beaucoup de gaz à absorber, on introduit dans le tube, avec la solution, des cristaux de sulfate de cuivre. Pour des expériences exactes, on pourra se servir d'une solution de sulfate de cuivre privée d'air par l'ébullition.

Le dosage de l'hydrogène phosphoré se fait bien plus facilement avec le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique; mais il faut, pour qu'on puisse se servir de ce réactif, que le gaz ne contienne pas d'oxyde de carbone.

16. Une solution d'*acétate de plomb* est quelquefois employée à caractériser l'hydrogène sulfuré. On se sert aussi, dans ce but, de papiers imprégnés d'acétate de plomb.

Le *bioxyde de manganèse*, le *bioxyde de plomb*, sont encore des absorbants de l'hydrogène sulfuré; mais ces substances sont extrêmement poreuses et peuvent absorber, dans un mélange, des quantités variables de gaz autres que l'hydrogène sulfuré.

Le *bioxyde de plomb* est souvent employé à la séparation de l'acide sulfureux, qui le transforme en sulfate de plomb, avec un vif dégagement de chaleur. On fait, avec du bioxyde en poudre et de l'eau, une pâte épaisse qu'on laisse sécher à une douce chaleur, de manière à obtenir des fragments agglutinés capables d'être maniés et introduits sous le mercure dans les éprouvettes.

Le *bichromate de potasse* en solution peut encore servir à l'absorption de l'acide sulfureux.

17. Le *sulfate de magnésie*, le *borax*, le *sulfate de soude solides*, servent, dans certains cas, au dosage de l'acide chlorhydrique gazeux. On emploie ces réactifs lorsque le mélange contient, en même temps que le gaz chlorhydrique, des gaz acides solubles dans la potasse, par exemple, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

Nous ne parlerons pas ici d'un foule d'autres substances qui peuvent être utilisées dans des circonstances déterminées, pour produire sur un gaz telle ou telle réaction, mais qui ne sont pas des réactifs usuels.

18. Oxygène. — L'oxygène est fréquemment employé dans les combustions eudiométriques. Bunsen et différents auteurs recommandent de préparer ce gaz par la décomposition du chlorate de potasse dans de petites cornues soufflées à l'extrémité d'un gros tube de verre, qu'on étire ensuite au-dessus de la soufflure, en forme de tube à dégagement. Il est plus simple de recueillir sur le mercure, dans des flacons que l'on ferme avec un bouchon de verre recouvert de suif,

l'oxygène produit par les méthodes ordinaires (chlorate de potasse et bioxyde de manganèse). Le chlore ou les composés chlorés qui se dégagent en très grande abondance dans cette préparation sont détruits par le peu de mercure qui reste dans les flacons; si l'on craint que quelque trace d'acide carbonique (dû aux impuretés de nature organique contenues dans le bioxyde de manganèse), n'ait traversé les tubes ou flacons-laveurs à potasse, on introduit dans chacun des flacons un bâton de potasse humide. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, de pareils flacons, lorsque leur bouchon est bien graissé, conservent indéfiniment les gaz dans un état de pureté absolu.

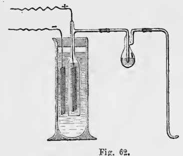


Fig. 62.

On peut encore préparer de l'oxygène très pur en décomposant l'eau par la pile : on se servira dans ce cas de l'appareil représenté figure 62 ou de celui de la figure 63. Le gaz doit être séché sur l'acide sulfurique; il renferme des traces d'ozone qui disparaissent au contact du mercure sur lequel on recueille le gaz.

Fig. 63.

19. Hydrogène. — L'hydrogène sert à l'analyse eudiométrique des gaz comburants, tels que l'oxygène, le protoxyde d'azote. On le prépare très aisément par les procédés ordinaires. On peut aussi recueillir l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par la pile (fig. 62 et 63).

20. Gaz de la Pile.—Le mélange d'hydrogène et d'oxygène, dans les rapports de volumes qui constituent l'eau, est fréquemment mis en usage dans les combustions eudiométriques, lorsqu'on veut produire l'explosion d'un mélange

d'oxygène et de gaz combustible en présence d'un excès de gaz inerte qui empêche la combustion totale.

Lorsque après avoir fait jaillir l'étincelle électrique dans un mélange gazeux, on ne constate point d'inflammation, on peut admettre que ce mélange ne renferme point une quantité notable d'oxygène en présence d'un gaz combustible; si, en répétant l'expérience après avoir additionné le gaz primitif de 40 volumes p. 100 environ du mélange théorique d'oxygène et d'hydrogène, on ne constate aucune diminution de volume, on peut être sûr que le gaz ne contient point, *simultanément*, de l'oxygène et un gaz combustible. Enfin, on peut se proposer de démontrer dans un mélange la présence de l'oxygène sans gaz combustibles (ce qui d'ailleurs peut se faire généralement par d'autres procédés); dans ce cas, on ajoute de l'hydrogène d'abord, puis du gaz de la pile et on fait détoner ; s'il n'y a pas d'oxygène libre, on doit retrouver le volume du gaz primitif augmenté du volume de l'hydrogène ajouté.

Le mélange additionnel d'hydrogène et d'oxygène doit être fait dans des conditions telles que sa combustion ne laisse aucun résidu autre que de l'eau ; s'il en est ainsi, on n'a par conséquent pas besoin de mesurer le volume du mélange auxiliaire.

La manière la plus simple de préparer ce mélange gazeux est de recueillir le gaz produit dans la décomposition de l'eau par la pile. Aussi désigne-t-on généralement ce mélange sous le nom de *gaz de la pile*. Bunsen a indiqué, pour le préparer, le petit appareil suivant (fig. 64, 64 *bis*).

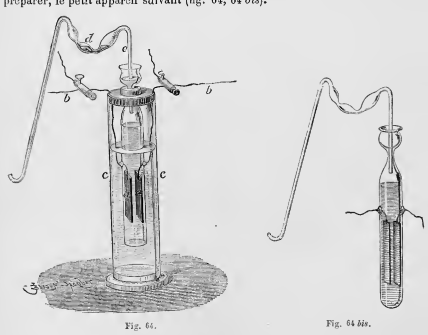


Fig. 64. Fig. 64 *bis*.

Deux lames de platine plongent dans de l'eau additionnée d'acide sulfurique pur : elles communiquent avec les pôles d'une pile de trois ou quatre éléments

Bunsen. Un tube à dégagement est rodé à l'émeri au sommet de la petite éprouvette : ce tube est entouré d'une coupelle dans laquelle on peut verser de l'eau pour rendre la fermeture tout à fait hermétique. Des renflements du tube abducteur dans lesquels on introduit de l'acide sulfurique, servent de flacons-laveurs pour dessécher le gaz. Bunsen recommande de refroidir le vase à l'extérieur; il semble qu'il vaut mieux au contraire le laisser s'échauffer, puisque, d'après les recherches de M. Berthelot sur la formation de l'acide persulfurique, c'est surtout à basse température que ce corps prend naissance; par suite de la formation de cet acide suroxygéné, la proportion d'oxygène dégagée devient moindre que la moitié du volume de l'hydrogène ; le volume de l'oxygène développé peut, dans certains cas défavorables, diminuer jusqu'à n'être plus que les deux tiers de la quantité théorique ; ce minimum, d'après M. Meidinger (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 57), aurait lieu lorsqu'on emploie pour électrolyte un acide sulfurique dilué présentant la densité 1,4. D'autre part, il est vrai, que même avec ces liquides riches en acide, on voit, après quelques heures de marche, le rapport entre les deux gaz se rapprocher peu à peu du rapport 2 : 1; il y a plus, la proportion d'oxygène peut dépasser la quantité théorique; ceci a lieu lorsque le liquide, où s'est formé de l'acide persulfurique, commence à se décomposer lentement et à dégager lui-même de l'oxygène (Berthelot. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XIV, p. 357).

On sait que l'oxygène dégagé par la décomposition électrolytique de l'eau renferme en outre un peu d'ozone ; mais cette quantité est très faible.

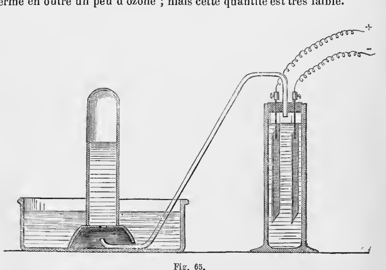


Fig. 65.

On voit, par ce qui précède, que la production du gaz de la pile combustible sans résidu, nécessite quelques précautions ; il convient surtout d'employer un liquide faiblement acidulé, de ne pas le refroidir, et de laisser l'appareil longtemps en marche, avant de recueillir le gaz. Néanmoins, en essayant de brûler dans un eudiomètre le mélange ainsi obtenu, on observera presque toujours que la combustion laisse un léger résidu gazeux.

L'appareil que nous venons de décrire peut être remplacé par d'autres plus simples, et qu'on peut construire soi-même : tel est celui que représente la figure 65, qui n'a pas besoin d'explication.

La figure 63 représente un autre appareil fort commode dans certains cas : le courant électrique est conduit à l'extrémité des fils de platine *f* et *f'*, par deux tubes *h*, *h'*, recourbés au bas, auxquels sont soudés les fils, et qu'on remplit de mercure ; les électrodes *s s'* plongent dans ce mercure ; de petites cloches de verre *c c'* recouvrent les fils, et entraînent les gaz par les tubes abducteurs *t*, *t'*. Dans notre figure, les liquides des deux pôles sont séparés par un vase poreux, et les gaz sont recueillis isolément ; c'est donc plutôt un appareil pour préparer de l'oxygène ou de l'hydrogène : pour avoir le gaz de la pile, il suffirait de supprimer le vase poreux et de recouvrir les deux fils par une cloche unique.

CHAPITRE III

RÉACTIONS ANALYTIQUES DES GAZ

1. Oxygène. — Les caractères de l'oxygène sont les suivants :

Il est incombustible, et n'est pas absorbé par la potasse. Trois autres gaz ont aussi ces deux propriétés réunies; ce sont : l'azote, le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote.

L'oxygène entretient vivement la combustion, ce qui le distingue de l'azote et même du bioxyde d'azote, bien que ce dernier soit à certains égards un gaz comburant. Les deux seuls gaz qui rallument une allumette présentant un point en ignition sont donc l'oxygène et le protoxyde d'azote. Le premier se distingue du second au moyen du pyrogallate de potasse, qui n'absorbe pas le protoxyde d'azote, et au moyen de l'alcool absolu, dans lequel le protoxyde d'azote est beaucoup plus soluble que l'oxygène. Le bioxyde d'azote (absorbé aussi par le pyrogallate) est facilement distingué de l'oxygène par l'action qu'il exerce sur la solution de sulfate de fer, et par sa transformation en vapeur nitreuse au contact de l'air.

Le plus généralement, le dosage de l'oxygène dans les mélanges gazeux se fait au moyen du pyrogallate de potasse (voir p. 61). On doit commencer par éliminer tous les gaz solubles ou absorbables par la potasse : il ne reste alors que de l'azote, de l'hydrogène, et des gaz combustibles sur lesquels le pyrogallate est sans action.

On peut absorber l'oxygène au moyen du phosphore (p. 62).

L'oxygène peut encore être dosé par combustion eudiométrique en présence de l'hydrogène; mais ce procédé n'est guère employé. Il est, en effet, d'une application plus difficile que le pyrogallate de potasse.

Enfin, on dose aussi l'oxygène au moyen de l'hydrosulfite de soude. Ce réactif (voyez p. 62) convient aux analyses de gaz ordinaires; cependant, il a surtout été utilisé pour le dosage de l'oxygène dissous. Rappelons le principe de cette méthode, imaginée par M. Schutzemberger.

Dosage de l'oxygène dissous. — Lorsque de l'hydrosulfite de soude est mis en présence de l'oxygène dissous, celui-ci est absorbé. Pour marquer le terme de la réaction, on se sert d'une solution d'indigo ou de bleu Coupier; ces liquides sont en effet décolorés par l'hydrosulfite dès qu'il n'y a plus d'oxygène en solution.

L'hydrosulfite se prépare comme il suit : On agite pendant quelques minutes 4 à 5 grammes de poudre de zinc avec une solution contenant environ 50 gr. de bisulfite de soude à 35° Baumé dans 200 grammes d'eau. On filtre et on conserve le liquide dans un flacon bien bouché : Il s'altère assez vite; cependant, on peut s'en servir toute une journée. Pour les dosages, on l'étend d'une quantité d'eau telle que 25 ou 35 centimètres cubes soient suffisants pour décolorer un litre d'eau ordinaire agitée à l'air et teintée de bleu par l'indigo.

Voici comment on procède dans un essai rapide : Un litre de l'eau à essayer est introduit dans un vase à large ouverture, de 1 litre et demi, avec un agitateur dont on se servira pour mélanger doucement les couches liquides sans trop renouveler la surface ; le réactif est contenu dans une burette graduée, dont la pointe effilée est assez longue pour s'enfoncer un peu dans le liquide : cette disposition a pour objet d'éviter l'oxydation du réactif pendant la chute des gouttes dans l'atmosphère du flacon. On laisse couler le réactif lentement, en agitant l'eau avec précaution, jusqu'à ce que la teinte bleue qu'on a donnée au liquide au moyen d'une goutte d'indigo disparaisse, et on lit le volume écoulé.

Pour titrer ensuite l'hyposulfite, on emploie 1 litre de la même eau, après l'avoir agitée au contact de l'air dans un vase, de manière à la saturer normalement. On note la température de cette eau aérée et on fait le dosage comme précédemment. On cherche dans les tables la solubilité de l'oxygène dans l'eau à la température de l'expérience, et, pour avoir la quantité d'oxygène, on divise par 5, puisque l'oxygène est dans l'air à 1/5 d'atmosphère. On a donc employé dans les deux essais deux volumes d'hydrosulfite, dont l'un correspond à l'oxygène d'un litre de l'eau essayée, et dont l'autre correspond à l'oxygène de la même eau saturée à T degrés. Soit, par exemple, $33^{cc},5$ le premier volume d'hydrosulfite, et $39^{cc},6$, le second, l'expérience étant faite à $+ 10°$. Le coefficient de solubilité de l'oxygène dans l'eau à $+ 10°$ est 0,03250 : Un litre d'eau saturée renferme donc $\frac{0^{lit},0325}{5} = 6^{cc},5$ d'oxygène ; d'où la proportion

$$\frac{39^{cc},6}{6^{cc},5} = \frac{33^{cc},5}{x},$$

d'où x, quantité d'oxygène dissoute dans 1 litre de l'eau essayée, $= 5^{cc},5$.

MM. Schutzemberger et Risler ont modifié ce procédé, de manière à lui donner une sensibilité plus grande ; l'appareil est plus compliqué et ne peut être mis en œuvre que dans un laboratoire :

L'expérience se fait à l'abri de l'oxygène de l'air, dans un vase plein d'hydrogène. La figure 66 représente l'ensemble des instruments nécessaires. A droite se trouve figuré l'appareil à hydrogène. G est un flacon à trois tubulures ; une de ces tubulures communique avec l'appareil à hydrogène ; celle du milieu est fermée par un bouchon de caoutchouc à deux trous, dans lesquels sont fixés à demeure deux tubes effilés ; ces deux tubes peuvent être rejoints avec les caoutchoucs de deux burettes de Mohr à pince, p' et q'. Dans la troisième tubulure, un autre bouchon à deux trous porte :

1° Un entonnoir à robinet dont la douille s'enfonce jusqu'au fond du flacon ; le robinet de cet entonnoir est constitué par une tige qui, prolongeant le bou-

chon rodé de l'ouverture supérieure se termine par un cône de verre rodé à l'émeri, qui vient fermer la partie étranglée de l'entonnoir ; de sorte qu'en soulevant le bouchon supérieur a, on soulève aussi l'obturateur inférieur, et on laisse écouler une certaine quantité du liquide renfermé dans la boule ; une tubulure latérale, également fermée par un bouchon à l'émeri, sert à l'introduction du liquide. On peut remplacer cet entonnoir par un tube à robinet dont une branche plonge dans le flacon à trois tubulures, et dont l'autre branche communique à l'aide d'un caoutchouc avec l'extrémité inférieure d'une pipette graduée de 50 ou de 100 centimètres cubes.

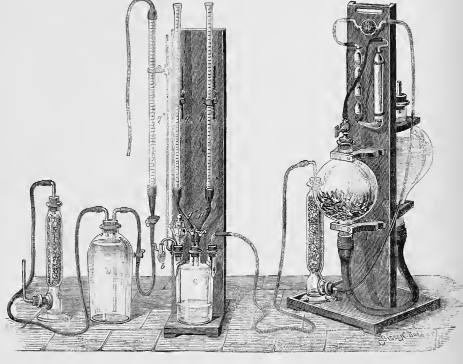


Fig. 66.

2° Dans le second trou du même bouchon de caoutchouc est fixé un petit flacon laveur *b* qui est traversé par le courant d'hydrogène, et qui forme une fermeture hydraulique.

Le même support porte une troisième burette q''.

Le liquide réducteur est enfermé dans le flacon L ; les burettes se remplissent par aspiration, lorsqu'on met leur caoutchouc en communication avec le tube plongeant du flacon L. Le volume de liquide enlevé par l'aspiration est remplacé dans le flacon L par un égal volume de gaz de l'éclairage qui traverse une colonne de pierre ponce imprégnée de pyrogallate de potasse, destinée à le priver d'oxygène. Ainsi protégé contre l'oxydation, le liquide réducteur peut se conserver longtemps sans altération. Ce liquide se prépare comme il a été indiqué plus

haut; seulement, on l'agite avec un lait de chaux de manière à précipiter l'oxyde de zinc et à produire une réaction légèrement alcaline. Cette précaution a pour effet de rendre le liquide moins altérable.

On fait arriver un volume connu de l'eau à essayer, 50 ou 100 centimètres cubes, dans une solution de carmin d'indigo préalablement réduit et amené à la teinte jaune paille par une addition convenable d'hydrosulfite alcalin. Une certaine proportion d'indigo repasse à l'état bleu; on détermine cette proportion en ajoutant graduellement de l'hydrosulfite de soude jusqu'à décoloration.

La concentration du liquide réducteur doit être à peu près telle que 100 centimètres cubes d'eau prennent 8 ou 10 centimètres cubes de solution. L'indigo se prépare en dissolvant le carmin en pâte du commerce dans 1 ou 2 litres d'eau, filtrant et complétant avec de l'eau de manière à former 10 litres.

Le mode opératoire est le suivant : La burette p est remplie avec la solution d'indigo; les burettes q et q'' sont remplies par aspiration avec l'hydrosulfite du flacon L. On fait passer dans le flacon G 50 ou 100 centimètres cubes d'indigo et 250 centimètres cubes d'eau tiède (à 50° environ). On ajuste les caoutchoucs des burettes p et q, et on desserre les pinces de manière à remplir de liquide les tubes effilés des burettes. Puis on laisse couler dans le flacon G un volume d'hydrosulfite, provenant de la burette q'' et en quantité juste suffisante pour faire passer l'indigo à la teinte jaune paille. On balaye alors l'air du flacon G par un rapide courant d'hydrogène et, par la tubulure supplémentaire de l'entonnoir, on introduit l'eau à essayer. Pendant le balayage, la liqueur décolorée du flacon G se colore de nouveau si l'on n'a ajouté que juste la quantité suffisante d'hydrosulfite; l'addition de quelques gouttes de réactif reproduit la décoloration. Enfin, on introduit par l'entonnoir 100 ou 50 centimètres cubes de l'eau à essayer, qu'on fait couler dans le flacon en soulevant la tige rodée; après avoir noté le point de départ dans la burette q', on laisse goutte à goutte couler l'hydrosulfite en agitant le flacon, ce qui est facile, grâce aux jointures mobiles de caoutchouc, jusqu'à ce qu'une dernière goutte fasse apparaître la teinte jaune paille.

On peut calculer la quantité d'oxygène, par le moyen indiqué plus haut, c'est-à-dire en répétant la même expérience sur un même volume d'eau aérée saturée à une température connue, et en comparant les volumes d'hydrosulfite nécessaires. On peut également titrer l'indigo par l'hydrosulfite et mesurer sa valeur en oxygène, ce qui se fait en déterminant successivement les volumes d'une même solution d'hydrosulfite nécessaires : 1° pour décolorer 25 centimètres cubes de la solution d'indigo; 2° pour décolorer 25 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal (4gr,46 de sel cristallisé par litre). On sait que 10 centimètres cubes d'une pareille solution cèdent en se décolorant 1 centimètre cube d'oxygène.

Mohr emploie pour doser l'oxygène dissous dans l'eau le sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque. On ajoute dans l'eau un excès connu du sel ferreux, puis de l'ammoniaque. On acidule le liquide, et au moyen du permanganate, on titre le sulfate ferreux non oxydé.

Ozone. — Un grand nombre de réactions permettent de reconnaître dans un gaz la présence de petites quantités d'oxygène ozoné.

L'odeur de l'ozone est bien connue, et c'est un caractère très sensible de ce gaz : on peut distinguer nettement cette odeur dans des gaz qui ne renferment pas assez d'ozone pour colorer en jaune la solution d'iodure de potassium.

L'ozone possède des propriétés oxydantes beaucoup plus énergiques que celles de l'oxygène ordinaire.

Au contact de l'ozone, la solution d'iodure de potassium devient jaune; de l'iode est mis en liberté : si l'on a additionné le liquide d'un peu de solution d'amidon, l'iode libre détermine la formation d'iodure d'amidon bleu.

L'emploi des papiers dits *ozonoscopiques* est fondé sur la même réaction. Des bandes de papier amidonné sont imprégnées d'iodure de potassium, puis séchées. Ce papier bleuit en présence de l'ozone; divers autres gaz oxydants, comme le chlore, la vapeur de brome, l'acide hypoazotique, le font bleuir également. Ce réactif est donc sensible, mais non caractéristique.

La réaction de l'iodure de potassium peut être appliquée d'une autre manière. Si l'on imprègne d'iodure de potassium un papier de tournesol rouge et qu'on le soumette à l'action de l'ozone, la mise en liberté d'iode déterminera dans l'iodure une réaction alcaline, par suite le papier de tournesol bleuira. En se servant d'un papier rouge dont une moitié seulement est iodurée, on sera sûr, si la partie non iodurée ne bleuit pas, que le bleuissement de l'autre partie sera dû à l'ozone et non à un gaz alcalin. Le chlore et les gaz ou vapeurs acides ne donneraient évidemment rien de semblable. L'eau oxygénée produirait seule un effet analogue, et aussi, dans certaines circonstances, la vapeur nitreuse. Si la présence de ce gaz est à craindre, on pourra laver dans une faible solution alcaline le gaz qu'on suppose ozoné.

Le dosage de l'ozone dans l'air par les papiers ozonoscopiques a été à peu près abandonné, depuis que M. Houzeau a montré que l'intensité de la coloration varie, pour une même proportion d'ozone, avec la température et l'état hygrométrique.

Le papier imprégné de protoxyde de thallium est un autre bon réactif de l'ozone : il brunit en effet sous l'influence de ce gaz, qui transforme le protoxyde en peroxyde; il faut se rappeler que l'hydrogène sulfuré produirait la même coloration. Cet essai ne sera donc caractéristique, que si un papier à l'acétate de plomb, introduit dans le même gaz, n'a point donné de réaction. Le papier au thallium n'est pas bruni par la vapeur nitreuse. On augmente la sensibilité de ce réactif en imprégnant le papier au thallium d'une solution de résine de gaïac, que le peroxyde de thallium formé colore en bleu.

On emploie quelquefois comme réactif de l'ozone les solutions de sulfate ou d'acétate de manganèse, dans lesquelles ce gaz donne une coloration ou un précipité noir.

La réaction de l'ozone sur l'argent est tout à fait caractéristique, mais non très sensible : On sait qu'en présence de l'ozone humide, une feuille mince d'argent se recouvre au bout de peu de temps de taches noires de bioxyde d'argent.

Divers autres caractères peuvent encore permettre de déceler l'ozone; ceux que nous avons cités suffisent amplement pour reconnaître ce gaz, qui, d'ailleurs, lorsqu'il est en quantités un peu notables, ne passe jamais inaperçu, en raison de son odeur et de ses propriétés oxydantes si énergiques.

Dosage de l'ozone. — Deux procédés ont été proposés : le premier repose sur la réaction de l'iodure de potassium; le second, sur l'oxydation de l'acide arsénieux.

Le premier de ces procédés, imaginé par M. Houzeau, consiste à doser la quantité d'alcali mise en liberté lorsque l'ozone oxyde une solution d'iodure de potassium. On procède de la manière suivante : Un volume connu d'une solution titrée d'acide sulfurique est introduit dans un tube de Will; on y ajoute une quantité connue d'iodure de potassium; on fait barboter dans ce mélange un volume déterminé du gaz ozoné; de l'iode est mis en liberté : on chasse ensuite cet iode par l'ébullition, et, après refroidissement, on fait un dosage alcalimétrique de l'acide sulfurique non saturé par la potasse qui s'est formée. L'acide sulfurique est ici destiné à empêcher la formation de l'iodate de potasse : cet acide doit être d'ailleurs assez étendu pour ne pas agir lui-même sur l'iodure de potassium. On peut employer par exemple 10 centimètres cubes d'un acide contenant $0^{gr},61$ SO^3HO par litre (ce qui correspond à $0^{gr},001$ d'ozone), additionnés de 1 centimètre cube d'une solution d'iodure de potassium à 20 grammes par litre environ.

L'autre méthode, proposée par M. Soret et plus généralement employée, consiste à oxyder par l'ozone une quantité connue d'acide arsénieux, et à titrer ensuite l'acide arsénieux restant. On peut titrer l'acide arsénieux sur deux échantillons avant et après l'action de l'ozone au moyen de l'hypochlorite de chaux (Soret, *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 445). MM. P. et A. Thénard emploient de préférence le permanganate de potasse; le mode opératoire est le suivant :

Recueillir l'ozone dans un flacon jaugé bouché à l'émeri; y verser, selon les cas, 10 ou 15 centimètres cubes d'une solution d'acide arsénieux (additionnée de l'acide chlorhydrique nécessaire pour la dissolution) et contenant un poids d'acide arsénieux tel que 1 centimètre cube de la solution prenne 1 milligramme d'oxygène pendant sa transformation en acide arsénique; une pareille solution contient $6^{gr},187$ d'acide arsénieux par litre. Après avoir agité le flacon, on y introduit de l'acide sulfurique très étendu, puis on verse goutte à goutte une solution de permanganate titrée, jusqu'à ce que la coloration rose du permanganate devienne persistante. On peut employer une solution de permanganate contenant une dose de sel dissous telle que 1 centimètre cube de solution corresponde à 2 milligrammes d'oxygène fixé.

Si l'on craint de ne pas saisir exactement le moment de la coloration définitive (le liquide prend en effet des teintes brunes qui gênent un peu l'observation), on ajoute immédiatement un excès de permanganate, puis on rétrograde avec de l'acide oxalique étendu ($3^{gr},1$ ou $0^{gr},31$ par litre), jusqu'à ce que le liquide soit décoloré; connaissant le titre du permanganate par rapport à l'acide oxalique, il est facile de déduire, de ce dernier titrage, la quantité de permanganate employée en excès, et par suite, celle qui a été réellement utilisée pour l'oxydation de l'acide arsénieux.

On peut craindre dans ces dosages l'influence de l'acide nitrique, de l'acide azoteux, de l'eau oxygénée. Le premier de ces corps est sans action sur le permanganate, lorsqu'il est en solution suffisamment étendue; la présence des deux autres contribuerait à donner des nombres trop faibles pour l'ozone, puis-

qu'ils décolorent le permanganate et nécessitent l'emploi d'une dose trop grande de ce réactif.

Le dosage de l'ozone dans l'air atmosphérique, tel qu'il a été installé par M. Marié-Davy à l'observatoire de Montsouris, repose à la fois sur la réaction de l'iodure de potassium et sur celle de l'acide arsénieux. L'emploi de l'acide arsénieux seul, dont l'oxydation par l'ozone n'est pas instantanée, aurait quelques inconvénients dans des expériences où l'on fait passer à travers le réactif des volumes considérables d'air qui ne séjournent que peu de temps au contact du liquide. On obvie à cette difficulté en se servant d'arsénite de potasse additionné d'iodure de potassium; l'iodure de potassium, agissant instantanément sur l'ozone, met en liberté de l'iode, qui agit lui-même ultérieurement comme oxydant sur l'arsénite. L'air aspiré par une trompe passe dans une solution qui contient 20 centimètres cubes d'eau, 2 centimètres cubes d'une solution d'arsénite de potasse ($0^{gr},750 = 1$ litre) et 1 centimètre cube d'iodure de potassium. Un compteur permet de savoir la quantité d'air qui a traversé le réactif pendant un espace de temps donné, 24 heures par exemple. Pour faire le dosage, on ajoute au liquide 20 gouttes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque et 1 centimètre cube d'empois d'amidon à 1 p. 100. On verse ensuite graduellement, à l'aide d'une burette, une solution titrée d'iode au $1/1000^e$; on s'arrête lorsque la coloration bleue que produit l'iode avec l'empois devient permanente. Comme on sait la quantité d'iode nécessaire pour transformer l'arsénite en arséniate, il est facile de déduire la quantité d'oxygène fournie par l'ozone.

Pour le calcul des quantités d'ozone renfermées dans un volume donné de gaz, on se rappellera que la molécule d'ozone peut être considérée comme formée de 3 molécules d'oxygène ordinaire, soit O^3, la molécule d'oxygène étant représentée par O^2. Ainsi, par exemple, dans le mode de dosage par l'acide arsénieux, O^3 se change en O^2 et cède à l'acide arsénieux O; pour 8 grammes d'oxygène réellement fixé, 24 grammes d'ozone sont donc entrés en jeu.

2. Hydrogène. — Les caractères de l'hydrogène sont les suivants : Enflammé dans l'air, à l'orifice d'une éprouvette entièrement remplie, l'hydrogène brûle lentement avec une flamme d'un bleu très pâle, presque invisible; si le gaz est mélangé d'air ou d'oxygène, la combustion est subite et accompagnée d'explosion. Les parois de l'éprouvette se recouvrent d'une buée, due à l'eau produite par la combustion. Pour distinguer l'hydrogène des différents corps combustibles, on constate, à l'aide des papiers de tournesol bleu et rouge, que l'eau produite par la combustion est neutre; on vérifie, en outre, avec de l'eau de chaux, que la combustion n'a point produit d'acide carbonique, ainsi qu'il arriverait avec les carbures ou l'oxyde de carbone. Ces caractères sont, en général, très suffisants. Toutefois le meilleur procédé pour reconnaître l'hydrogène consiste à en brûler un volume connu dans un eudiomètre, et à mesurer la quantité d'oxygène disparu; l'hydrogène pur consomme, en brûlant, la moitié de son volume d'oxygène; le volume du gaz brûlé représente les deux tiers de la contraction (s'il n'y a pas d'autre gaz combustible dans le mélange).

Le seul gaz avec lequel on puisse quelquefois confondre l'hydrogène est l'oxyde de carbone, qui brûle, comme lui, avec une flamme bleue; mais la flamme de

l'hydrogène est bien moins brillante ; en outre, la combustion de l'oxyde de carbone, ne produit pas d'eau, mais bien de l'acide carbonique ; enfin l'oxyde de carbone est absorbable par le chlorure cuivreux acide. Quant aux hydrocarbures, leur flamme, plus ou moins éclairante, permettra de les distinguer aisément de l'hydrogène. Les autres gaz combustibles ont des flammes de couleurs caractéristiques (cyanogène), ou donnent lieu à des dépôts solides, ou produisent en brûlant des acides oxygénés qui se dissolvent dans l'eau condensée (hydr. phosphoré, arsénié, sulfuré, etc.)

Dosage. — On ne connaît aucun absorbant de l'hydrogène, qui puisse être employé pratiquement (1), le seul procédé de dosage consiste donc à faire la combustion eudiométrique. Nous renvoyons le lecteur au chapitre V où la question des analyses eudiométriques des gaz combustibles est traitée avec détails.

3. Azote. — Les caractères positifs de l'azote ne sont point nombreux, et ne sont généralement pas employés pour reconnaître ce corps dans la pratique usuelle de l'analyse du gaz. Le plus souvent, on se contente d'admettre qu'un résidu gazeux, incomburant, incombustible, insoluble et inattaqué par les réactifs principaux, est constitué par de l'azote ; c'est également d'une manière sommaire qu'on fait le dosage de ce gaz ; la proportion d'azote contenue dans un mélange gazeux est mesurée par le volume restant après les diverses opérations analytiques par lesquelles on a séparé les autres éléments constituants du mélange.

Cependant l'azote peut être caractérisé positivement de plusieurs manières,

On sait, en effet, que chauffé en présence du bore ou du titane ce gaz se combine avec incandescence à ces deux éléments.

On peut caractériser l'azote par sa transformation en acide hypoazotique, en présence de l'oxygène et sous l'influence de l'étincelle électrique. Cette vieille expérience de Cavendish peut être facilement et rapidement reproduite, à l'aide de la disposition de la figure 67 (voyez p. 119). La présence du mercure n'empêche pas la formation de la vapeur nitreuse, bien que le métal soit promptement attaqué à la surface. Avec une bobine un peu puissante, quelques étincelles suffisent pour faire apparaître des vapeurs rouges très visibles. Il faut se rappeler que les oxydes de l'azote pourraient donner la même réaction ; mais le bioxyde et le protoxyde d'azote peuvent être aisément distingués par d'autres procédés.

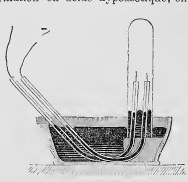


Fig. 67.

Enfin une réaction tout à fait caractéristique de l'azote est celle qui consiste à le transformer en acide cyanhydrique sous l'influence de l'étincelle et en présence de l'acétylène. Voici, d'après M. Berthelot, comment on doit opérer :

(1) Cependant on a proposé récemment d'utiliser pour le dosage de l'hydrogène les propriétés absorbantes de l'éponge de palladium (voyez Méthodes de Hempel, page 225).

On se sert de l'appareil de la figure précédente; dans l'éprouvette on introduit le gaz qu'on présume être de l'azote, et quelque peu d'un mélange renfermant 1 volume d'acétylène pour 7 volumes d'hydrogène. Cette addition d'hydrogène a pour but d'empêcher la décomposition de l'acétylène en charbon et hydrogène par l'action de l'étincelle (c'est la composition du mélange limite produit par l'action de l'étincelle sur l'acétylène). On fait passer de fortes étincelles pendant quelques minutes; à la rigueur un petit nombre d'étincelles suffisent à produire des doses sensibles d'acide cyanhydrique. On arrête l'étincelle et dans l'éprouvette on fait passer un *très petit* fragment de potasse solide (quelques centigrammes) humectée d'eau. On agite pour déterminer l'absorption de l'acide cyanhydrique qui s'est formé selon la réaction

$$C^4H^2 + Az^2 = (C^2AzH)^2.$$

On laisse écouler le mercure de l'éprouvette, on recueille le fragment de potasse, et on lave les parois de l'éprouvette avec quelques gouttes d'eau, que l'on réunit au fragment de potasse. En versant cette solution alcaline, qui contient du cyanure de potassium, dans une petite quantité d'un mélange de protosulfate et de persulfate de fer en solution, on obtient un précipité gris verdâtre, ou rougeâtre; ce précipité est un mélange de bleu de Prusse avec les deux oxydes de fer précipités; on dissout les deux oxydes de fer dans l'acide chlorhydrique étendu, ajouté goutte à goutte jusqu'à réaction acide : le bleu de Prusse reste avec sa couleur caractéristique.

Cette réaction permet de reconnaître de très petites quantités d'azote; mais lorsque les doses d'acide cyanhydrique produites sont faibles, il convient de faire les diverses réactions avec beaucoup de soin et de n'employer que les quantités de potasse, de sel de fer, et d'acide chlorhydrique strictement nécessaires, de manière à ne pas noyer le bleu de Prusse formé dans un excès de réactifs. Souvent on ne réussit pas à obtenir un véritable précipité, mais simplement une coloration bleue ou verte; l'expérience est néanmoins concluante.

4. Chlore. — En raison de ses affinités énergiques, le chlore ne se rencontre que rarement dans l'analyse des mélanges gazeux; il ne peut exister sur le mercure, ni en présence d'un grand nombre de gaz, notamment : l'acide iodhydrique, bromhydrique, l'hydrogène sulfuré, sélénié, phosphoré, antimonié; il peut coexister avec l'hydrogène, mais seulement dans l'obscurité, et se combine avec ce gaz rapidement à la lumière diffuse, immédiatement et avec explosion sous l'influence de la lumière solaire, de la lumière électrique, etc. Le chlore est encore incompatible avec les divers carbures d'hydrogène qu'il transforme en acide chlorhydrique ou en dérivés chlorés; cependant, avec quelques hydrocarbures, la combinaison n'est pas toujours immédiate. Le seul gaz hydrogéné en présence duquel le chlore puisse exister indéfiniment est l'acide chlorhydrique.

On reconnaît facilement le chlore à son odeur suffocante, à sa couleur jaune verdâtre, à son affinité pour les métaux; il est soluble dans l'eau et dans les alcalis hydratés; il est incombustible et entretient la combustion vive de différents corps simples à la manière de l'oxygène; un certain nombre de métalloïdes s'enflamment même spontanément dans une atmosphère de chlore (phosphore,

arsenic, antimoine, bismuth). En présence de l'eau, il jouit de propriétés oxydantes très énergiques; il déplace le brome et l'iode de leurs combinaisons.

Un moyen très simple et très sensible pour reconnaître de petites quantités de chlore consiste à traiter le gaz ou sa solution aqueuse par du sulfate d'indigo : en présence du chlore, la solution d'indigo se décolore ou plutôt devient jaune verdâtre; si l'on emploie de l'indigo suffisamment étendu, cette réaction peut être d'une sensibilité extrême; mais il faut se rappeler que les composés oxygénés du chlore et les vapeurs de brome la produisent également.

Il est donc très simple de reconnaître et de doser le chlore dans la majeure partie des cas; cependant, la séparation de ce corps en présence des autres gaz chlorés, l'acide hypochloreux, l'acide chloreux, l'acide hypochlorique qui présentent des propriétés analogues, offre de grandes difficultés; mais ces gaz, en raison de leurs propriétés explosives et de la facilité avec laquelle ils se détruisent, ne se rencontrent que très rarement dans les analyses ordinaires.

Pour séparer ou doser le chlore dans un mélange ne renfermant que des gaz qui n'attaquent pas le mercure, il suffit d'agiter ce mélange avec du mercure; le chlore disparaît; on transvase une ou deux fois le résidu gazeux avant d'en faire la lecture, de manière à éliminer la partie attaquée du métal qui empêcherait l'observation nette du ménisque. La plus grande difficulté, en pareil cas, consiste dans la mesure du volume du gaz primitif; on peut à la rigueur faire une mesure approchée en transvasant rapidement le gaz sur la cuve à mercure et en ayant soin de ne pas agiter l'éprouvette; la surface du métal se recouvre immédiatement d'une couche mince de chlorure de mercure qui empêche partiellement l'attaque ultérieure; mais ce procédé est évidemment très imparfait et ne peut donner que des indications vagues sur la teneur en chlore d'un mélange gazeux.

On préfère d'habitude doser le chlore suivant les procédés analytiques ordinaires, soit par l'indigo et l'acide arsénieux, soit par pesée à l'état de chlorure d'argent. Pour mesurer le volume de gaz employé, on remplit par déplacement un vase de verre jaugé à col étroit; on note la température et la pression; on a ainsi un volume connu de gaz qu'on peut dissoudre dans l'eau ou dans la potasse, et traiter par les procédés de dosage usuels.

Dans certains cas, il est simplement nécessaire de déterminer la dose de chlore que peut dégager un certain poids d'une substance. Le poids de cette substance est alors la seule donnée à connaître et le gaz dégagé peut être directement dissous sans qu'il soit utile de mesurer son volume. C'est ainsi, par exemple, qu'on fait couramment l'essai des bioxydes de manganèse : cet essai consiste, comme on sait, à dissoudre dans de la potasse étendue le chlore dégagé par un poids connu de bioxyde de manganèse en présence de l'acide chlorhydrique; puis la solution alcaline est amenée à un volume déterminé, soit un litre. Avec une burette graduée, on mesure le volume de cette solution qui est nécessaire pour faire passer à l'état d'acide arsénique un volume connu d'une solution titrée d'acide arsénieux. Le terme de la réaction est marqué par une goutte d'indigo, qui donne au liquide une teinte bleue, devenant jaune vert très pâle, sitôt que l'oxydation de l'acide arsénieux est complète. La quantité d'acide arsénieux que peut oxyder un litre de chlore est égale à 4^{gr}439. On peut se servir

d'une solution titrée renfermant par litre cette dose, 4gr439, d'acide arsénieux, qu'on a soin de dissoudre d'avance dans un peu d'acide chlorhydrique étendu d'eau (voyez *Chlorométrie*).

Si l'on veut doser le chlore par pesée à l'état de chlorure d'argent, on pourra le dissoudre également dans la potasse; lorsqu'on emploie de la potasse concentrée, il se forme un mélange de chlorure et de chlorate : ce dernier doit être réduit préalablement, par exemple au moyen de l'acide sulfureux. On acidule ensuite par l'acide nitrique ; s'il y a beaucoup d'acide sulfureux en excès, il est bon d'étendre d'eau (pour éviter la précipitation du sulfite et du sulfate d'argent, qui sont peu solubles), et, enfin, on précipite par le nitrate d'argent; le chlorure d'argent est rassemblé et pesé selon les procédés usuels.

Le dosage du brome, qui peut aussi se rencontrer en vapeur dans certains mélanges gazeux, s'effectue de la même manière.

5. Acide chlorhydrique. HCl. — Le gaz chlorhydrique est incolore, d'une odeur piquante; il répand à l'air humide des fumées blanches. Il est excessivement soluble dans l'eau (500 vol. à 0°), ou dans les solutions alcalines. En présence de l'ammoniaque gazeuse, il donne une épaisse fumée blanche, volumes égaux des deux gaz se condensant sous forme de chlorhydrate d'ammoniaque. Avec le nitrate d'argent, il produit un précité blanc de chlorure d'argent insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium, l'hyposulfite de soude. Quelques sels solides absorbent l'acide chlorhydrique gazeux, par exemple le borax, le sulfate de magnésie, le sulfate de soude. L'oxyde de zinc, l'oxyde de bismuth, sont encore des absorbants peu employés de l'acide chlorhydrique.

Pour reconnaître l'acide chlorhydrique, le plus simple est de dissoudre une petite quantité du gaz dans l'eau, et d'essayer sur la solution l'action du nitrate d'argent. Les autres gaz qui précipiteraient le même réactif, se distinguent facilement (le chlore, par la décoloration de l'indigo, sur lequel l'acide chlorhydrique est sans action; l'acide bromhydrique, par la couleur jaunâtre du précipité et sa moindre solubilité dans l'ammoniaque, par la mise en liberté de brome sous l'influence du chlore, etc.; l'acide iodhydrique, par la couleur jaune du précipité d'argent, par l'attaque du mercure, par la mise en liberté d'iode sous l'influence du chlore ou du brome, etc.).

Dosage. — Pour doser l'acide chlorhydrique, il est souvent préférable de recourir aux procédés ordinaires de l'analyse volumétrique ou de l'analyse par pesées. On dissout le gaz dans l'eau, et on détermine par l'eau de baryte et le tournesol le titre acide de la solution. On peut aussi précipiter la solution par le nitrate d'argent, recueillir et peser le précipité.

La séparation de l'acide chlorhydrique dans un mélange gazeux qui ne contient pas d'autres gaz acides ou solubles, ne présente pas de difficultés : on introduit dans l'éprouvette un fragment de potasse humide : l'absorption est immédiate.

En présence de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, il faut procéder autrement. S'il n'y a pas d'autre gaz acide que l'acide carbonique, le mieux est d'introduire dans le mélange d'abord une seule goutte d'eau, de noter l'absorption, d'introduire une nouvelle goutte et de lire de nouveau :

En raison de la grande solubilité de l'acide chlorhydrique, quelques milligrammes d'eau suffisent en général pour produire une absorption complète : la dose d'acide carbonique que peut dissoudre une pareille quantité d'eau est au contraire tout à fait négligeable. On procède ensuite au dosage de l'acide carbonique par la potasse, etc. Dans un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré, on pourra doser le premier de ces gaz en l'absorbant par du sulfate de soude cristallisé; d'après Bunsen, cette méthode donne de bons résultats si l'acide chlorhydrique n'est pas en trop grande proportion; il convient de n'employer qu'une quantité de sel assez faible; pour manier plus facilement le sulfate de soude, on en chauffe quelques grammes dans une capsule, et quand le sel est fondu dans son eau de cristallisation, on y trempe à plusieurs reprises un fil de platine de manière à former, à l'extrémité de ce fil, une petite balle de sel solide. Le borax peut servir également à absorber l'acide chlorhydrique dans des cas analogues.

6. Acide bromhydrique. HBr. — Le gaz bromhydrique, est doué d'une odeur piquante; il répand à l'air des fumées blanches plus épaisses que celles de l'acide chlorhydrique. Sa solubilité est très grande. Vers + 10°, l'eau en dissout environ 600 fois son volume.

L'acide bromhydrique peut être recueilli, mais non conservé sur le mercure ; en effet, il attaque ce métal assez promptement.

Le chlore déplace le brome de l'acide bromhydrique, avec formation de brome libre ou de chlorure de brome.

L'étincelle le détruit avec mise en liberté de brome.

Mis en présence de l'ammoniaque, l'acide bromhydrique se condense sous la forme de bromhydrate d'ammoniaque ; il agit de même sur l'hydrogène phosphaté, avec lequel il donne un composé cristallisé solide, le bromhydrate d'hydrogène phosphoré; cette réaction se produit également avec l'acide iodhydrique, mais non avec l'acide chlorhydrique, du moins aux pressions et aux températures ordinaires.

Le dosage de l'acide bromhydrique se fait par les mêmes procédés que celui de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire alcalimétriquement, si cela est possible; ou par pesée à l'état de bromure d'argent.

La séparation en présence de l'acide carbonique ou autres gaz peu solubles, peut être faite par l'eau comme nous avons dit plus haut pour l'acide chlorhydrique.

La séparation des trois hydracides, HCl, HBr, HI, présenterait certaines difficultés; il vaut mieux dissoudre dans l'eau les trois gaz, précipiter la solution par l'argent, et procéder d'après les méthodes analytiques connues.

7. Acide iodhydrique. HI. — L'acide iodhydrique, est, comme les deux gaz précédents, très soluble dans l'eau : il répand à l'air de très épaisses vapeurs blanches; il attaque très rapidement le mercure. Il se détruit lentement à la lumière; très promptement sous l'influence de l'étincelle. Le chlore et le brome en déplacent l'iode, et donnent tantôt de l'iode libre, tantôt des bromures ou chlorures d'iode. Un grand nombre de corps simples, notamment le phosphore,

détruisent l'acide iodhydrique. Le gaz ammoniac et l'hydrogène phosphoré se combinent avec lui à volumes égaux.

8. Acide fluorhydrique. HF. — L'acide fluorhydrique n'est point gazeux aux températures ordinaires (il bout vert + 19°). En raison de ses affinités énergiques, et notamment de son action sur le verre, on ne le rencontre presque jamais dans les analyses de gaz; aussi n'insisterons-nous pas davantage sur ce corps et sur les moyens de le séparer.

9. Hydrogène sulfuré. HS. — L'hydrogène sulfuré est facile à reconnaître à son odeur : il brûle avec une flamme bleue, généralement en déposant du soufre, surtout lorsque la combustion a lieu dans une éprouvette étroite où l'accès de l'air est insuffisant ; il se forme en même temps de l'eau et de l'acide sulfureux : la vapeur condensée sur les parois de l'éprouvette présente par suite une réaction acide.

L'étincelle le détruit avec dépôt de soufre.

Un papier imprégné d'acétate de plomb noircit au contact de l'hydrogène sulfuré : cette réaction est fort sensible. Un grand nombre de solutions métalliques, tels que les sels de plomb, de cuivre, etc., absorbent l'hydrogène sulfuré en donnant des précipités diversement colorés.

Ce gaz est soluble dans l'eau, qui en dissout environ 9 fois et demie son volume. Les solutions alcalines l'absorbent également en proportion considérable : les sulfures alcalins ainsi formés donnent avec le nitro-prussiate de sodium une belle coloration rouge.

Le dosage de l'hydrogène sulfuré en présence des gaz non absorbables par les alcalis est très simple : on introduit dans le gaz un fragment de potasse humide, l'absorption se produit très rapidement.

On a souvent à faire l'analyse de mélanges d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré. Divers procédés peuvent être employés :

Dans un dosage rapide on peut se servir, pour absorber l'hydrogène sulfuré, d'une solution de sulfate de cuivre, qu'on a eu soin de saturer préalablement d'acide carbonique.

Le bioxyde de plomb et le bioxyde de manganèse sont de bons absorbants de l'hydrogène sulfuré ; mais ces corps sont extrêmement poreux, et absorbent souvent des quantités notables des gaz résidus sur lequel ils n'ont cependant point d'action chimique. Bunsen recommande néanmoins l'emploi du bioxyde de manganèse, préparé avec les précautions suivantes : on fait avec de l'eau et du bioxyde finement pulvérisé une pâte épaisse, que l'on introduit dans un moule à balles dont les parois ont été humectées préalablement d'un peu d'huile, on presse cette pâte dans le moule autour d'un fil de platine dont l'extrémité est roulée en spirale. En séchant doucement le moule et son contenu au bain de sable, on obtient une balle compacte de bioxyde de manganèse ; on la mouille ensuite à plusieurs reprises avec une solution épaisse d'acide phosphorique ; ce procédé, fournit, d'après Bunsen, des résultats très exacts et permet de séparer avec précision l'hydrogène sulfuré de l'acide carbonique.

La méthode sulfhydrométrique donne aussi de bons résultats : On sait en effet, que l'iode détruit l'hydrogène sulfuré, en le transformant en soufre qui se précipite, et en acide iodhydrique : la même réaction a lieu avec les sulfures alcalins.

$$HS + I = HI + S.$$
$$NaS + I = NaI + S.$$

La solution titrée d'iode dont on se sert pour faire ces dosages, renferme 1/10 d'équivalent, soit 12gr7 d'iode par litre ; on dissout cette quantité d'iode dans un peu d'une solution très concentrée d'iodure de potassium ; lorsque l'on a ajouté assez d'iodure pour dissoudre tout l'iode, on complète un litre avec de l'eau distillée. Le dosage se fait en versant goutte à goutte avec une burette graduée, la solution titrée dans la solution sulfurée jusqu'à ce qu'une dernière goutte d'iode produise dans le liquide une coloration jaune pâle. Si l'on craint de ne pas saisir nettement le terme de la réaction, on peut additionner le liquide d'un peu d'empois d'amidon : la réaction est terminée lorsqu'une goutte d'iode en excès détermine la production d'une teinte bleue permanente. Cette addition d'amidon est cependant à peu près inutile.

Si l'on analyse un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré, on dissoudra donc à la fois, par la potasse, les deux gaz, et on notera la somme de leur volume : puis dans la solution alcaline, on dosera l'hydrogène sulfuré par l'iode. L'emploi de l'iode exige évidemment que la solution ne contienne aucune trace d'alcali libre ; on doit par suite, avant de verser l'iode, avoir soin de saturer la solution alcaline par un excès d'acide acétique très étendu. Diverses autres précautions sont encore utiles quand on veut doser de faibles quantités d'hydrogène sulfuré : il est bon de dissoudre la potasse qui a servi à l'absorption dans de l'eau privée d'air pour éviter toute oxydation. Bunsen recommande, dans ce cas, de faire bouillir, dans deux ballons différents, des quantités convenables d'eau, d'une part, d'acide acétique très étendu, de l'autre, puis de verser le contenu de l'un des ballons dans l'autre, de manière à avoir dans un vase entièrement rempli une solution acide bien purgée d'air. C'est dans cette solution, conservée à l'abri de l'air, qu'on dissout la balle de potasse qui a servi à absorber les gaz carbonique et sulfhydrique, et qu'on dose le second de ces gaz par l'iode.

10. Hydrogène sélénié. HSe. — L'hydrogène sélénié est doué d'une odeur extrêmement pénible, rappelant un peu celle de l'hydrogène sulfuré, exerçant sur les muqueuses nasales une action des plus vives. Il brûle en déposant du sélénium. L'étincelle le détruit promptement avec dépôt de sélénium. Il est très soluble dans l'eau ; cette solution laisse à la longue déposer du sélénium ; au contact du mercure il s'altère lentement ; on peut le recueillir, mais non le conserver longtemps en présence de ce métal. Diverses solutions métalliques neutres sont précipitées par l'hydrogène sélénié. Les procédés de dosage sont analogues à ceux qui conviennent pour l'hydrogène sulfuré.

11. Hydrogène telluré. HTe. — Les propriétés de l'hydrogène telluré rappellent celles du gaz précédent ; il est comme lui soluble dans l'eau, décomposé par l'étincelle, assez instable, combustible avec une flamme bleue.

12. Ammoniaque. AzH^3. — Le gaz ammoniac se reconnaît aisément à son odeur; en présence de l'acide chlorhydrique, il répand d'abondantes fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque. Il est détruit par l'étincelle en ses éléments : le volume devient double par cette décomposition :

$$\underbrace{AzH^3}_{4 \text{ vol.}} = \underbrace{Az}_{2 \text{ vol.}} + \underbrace{H^3}_{6 \text{ vol.}}$$

Il bleuit le papier de tournesol. Il est extrêmement soluble dans l'eau (800 vol. environ vers + 10°). Les solutions ammoniacales précipitent en blanc par le bichlorure de mercure, en bleu par les sels de cuivre, en jaune par l'acide phosphomolybdique, en brun rouge par le réactif de Nessler, en jaune par le chlorure de platine. Les solutions étendues de potasse et de soude absorbent le gaz ammoniac; les mêmes solutions, très concentrées, ne l'absorbent point; au contraire, en présence d'une quantité suffisante de potasse, les solutions ammoniacales laissent dégager le gaz qu'elles ont dissous.

Le dosage du gaz ammoniac dissous se fait par diverses procédés, dont la description appartient à la chimie analytique ordinaire; je rappellerai seulement qu'on peut titrer l'ammoniaque par les méthodes volumétriques avec une grande exactitude, ou encore la peser à l'état de chloroplatinate. Dans l'analyse des gaz, c'est au moyen de l'eau ou de l'acide sulfurique étendu qu'on absorbe généralement le gaz ammoniac. Une trace de liquide suffit pour absorber de grandes quantités de gaz ammoniac. Le plus souvent la séparation de l'ammoniaque ne présente pas de difficultés, parce que les autres gaz solubles ne peuvent exister en présence de l'ammoniaque. La séparation des divers autres gaz alcalins, méthylamine, éthylamine, etc., est au contraire fort difficile ; les réactions, les solubilités de ces corps, sont à peu près les mêmes, et pour arriver à les séparer complètement les uns des autres, il faut recourir à des méthodes longues, pénibles, et qui exigent l'emploi d'une grande quantité de gaz (voyez p. 111).

13. Hydrogène phosphoré. PH^3. — L'odeur de l'hydrogène phosphoré est tout à fait caractéristique. Il est très peu soluble dans l'eau. Il n'est pas absorbé notablement par les solutions alcalines. Souvent il s'enflamme spontanément à l'air (quand il est impur) (1); en raison de cette grande inflammabilité, il est rare qu'on le rencontre mélangé à l'oxygène. La combustion de l'hydrogène phosphoré en présence d'une dose suffisante d'oxygène, produit de l'acide phosphorique et de l'eau; mais l'oxydation est en général bien incomplète, et il se forme en même temps des doses variables d'acides moins oxygénées du phosphore, ou même du phosphore libre. L'hydrogène phosphoré brûlant à l'orifice d'une éprouvette étroite, dépose sur les parois d'assez fortes proportions de phosphore amorphe.

L'étincelle électrique le détruit en donnant un dépôt de phosphore. Avec l'effluve il se forme moins d'hydrogène libre, et le dépôt est surtout constitué

(1) Cette impureté est le plus souvent le phosphure liquide PH^2; Graham a démontré que la présence de faibles quantités d'autres gaz, tels que l'acide azoteux ou le bioxyde d'azote, peuvent également produire l'inflammabilité spontanée.

par du phosphure solide. Le chlore, le brome, l'iode détruisent énergiquement l'hydrogène phosphoré. L'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique se combinent immédiatement à volumes égaux avec l'hydrogène phosphoré, en produisant une combinaison solide.

Les absorbants de l'hydrogène phosphoré sont assez nombreux : les hypochlorites alcalins, le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent, le bichlorure de mercure, le chorure d'or, peuvent être employés. On se sert principalement du sulfate de cuivre en solution très concentrée; l'absorption est d'ailleurs assez lente.

M. Riban a proposé l'emploi d'un réactif plus commode, qui permet de séparer l'hydrogène phosphoré avec une grande exactitude. Ce réactif est le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique. L'absorption est presque instantanée. Il se produit dans cette réaction un composé solide cristallisé en belles aiguilles, ayant pour formule Cu^2Cl, PH^3. Un autre composé renfermant plus d'hydrogène phosphoré peut également prendre naissance.

L'emploi de ce réactif exige la séparation préalable de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, des gaz alcalins, de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène antimonié. Dans les préparations d'hydrogène phosphoré, c'est surtout avec l'hydrogène que le gaz est mélangé; le chlorure cuivreux est dans ce cas un très bon moyen de séparation. En chauffant avec ménagement les solutions d'hydrogène phosphoré dans le chlorure cuivreux, on en redégage à l'état de pureté (mais non en totalité) le gaz qu'elles ont dissous.

Les solutions de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium, d'iodure cuivreux dans l'iodure de potassium absorbent aussi l'hydrogène phosphoré en donnant des précipités noirs.

14. Hydrogène arsénié. AsH^3. — L'hydrogène arsénié est doué d'une forte odeur alliacée; il est peu soluble dans l'eau ; il ne possède pas de réaction alcaline, la chaleur le décompose très aisément avec production d'un miroir d'arsenic métallique : la recherche de l'arsenic dans l'appareil de Marsh est basée sur cette propriété. L'étincelle le détruit très promptement, et le gaz augmente de moitié.

$$\underbrace{AsH^3}_{4\ \text{vol.}} = As + \underbrace{H^3}_{6\ \text{vol.}}$$

Avec l'effluve l'action est un peu différente, et le volume d'hydrogène obtenu est moindre.

Les réactifs absorbants de ce gaz sont les mêmes que ceux de l'hydrogène phosphoré; on emploie généralement pour le doser le sulfate de cuivre en solution concentrée; il est aussi abondamment absorbé par le chlorure cuivreux acide (avec décomposition), par le nitrate d'argent et divers autres sels métalliques. Le chloroforme, la benzine, l'essence de térébenthine, et d'autres dissolvants organiques l'absorbent assez abondamment, mais les solutions s'altèrent promptement. (J. Ogier.)

Il est combustible et brûle avec une flamme livide en déposant de l'eau et des fumées d'acide arsénieux; mais l'oxydation est rarement assez complète pour qu'il ne se produise pas en même temps un dépôt d'arsenic métallique. Le chlore, le

brome le détruisent énergiquement; les solutions de potasse paraissent être sans action sur lui.

15. Hydrogène antimonié. SbH^3. — Ce gaz n'a jamais été obtenu que mélangé d'une grande quantité d'hydrogène. Ses caractères sont les suivants: il s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme bleuâtre en produisant des vapeurs d'oxyde d'antimoine. La chaleur le décompose facilement en hydrogène et antimoine métallique (anneaux et taches dans l'appareil de Marsh). Il est peu soluble dans l'eau; les solutions de potasse et surtout la potasse solide le décomposent; l'acide sulfurique concentré l'attaque également. C'est un gaz encore plus instable que l'hydrogène arsénié; ses réactifs absorbants sont très probablement les mêmes que ceux du gaz précédent.

16. Hydrogène silicié. SiH^4. — L'hydrogène silicié se rencontre très rarement à l'état de pureté; il brûle à l'air avec une flamme rouge brun en produisant de la silice et du silicium amorphe; souvent ce gaz s'enflamme spontanément au contact de l'air; la combustion est accompagnée d'un bruit sec et violent. Il est détruit par l'étincelle, en silicium et hydrogène: le volume devient double. Avec l'effluve, on observe la production d'un hydrure de silicium plus condensé. Il est peu soluble dans l'eau. En présence de la potasse dissoute, il donne lieu à une réaction très caractéristique; en effet, il se décompose et tout l'hydrogène est mis en liberté, de sorte que le volume du gaz devient quadruple du volume primitif:

$$\underbrace{SiH^4}_{4\ \text{vol.}} + 4\,KHO^2 = SiO^4.\,4\,KO + \underbrace{8\,H}_{16\ \text{vol.}}$$

Cet accroissement de volume ne se produit avec aucun autre gaz.

Cette réaction fournit le meilleur moyen de dosage de l'hydrogène silicié en présence des gaz non absorbables par la potasse. La dose d'hydrogène silicié contenue, par exemple, dans un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié est égale au quart de l'augmentation de volume produite par l'action de la potasse.

17. Protoxyde d'azote. AzO. — Le protoxyde d'azote est un gaz comburant comme l'oxygène; c'est le plus souvent sur cette propriété qu'on s'appuie pour le reconnaître; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. La chaleur et l'étincelle électrique le décomposent assez facilement.

Le protoxyde d'azote n'a point de réactif absorbant spécial; pour le doser, on se sert souvent de l'alcool absolu, mais le procédé est d'une application difficile On peut aussi recourir à la combustion eudiométrique en présence de l'hydrogène: en effet, 2 volumes de protoxyde d'azote brûlent en présence de 2 volumes d'hydrogène, et laissent 2 volumes d'azote.

18. Bioxyde d'azote. AzO^2. — Le bioxyde d'azote se distingue très facilement des autres gaz, par sa transformation en acide hypoazotique au contact de l'air. Il est incolore, très peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool. Le bioxyde d'azote est un gaz comburant; il entretient, en effet, la

combustion de quelques corps simples (phosphore, charbon), mais plus difficilement que ne le font l'oxygène et le protoxyde d'azote; le sulfure de carbone brûle dans le bioxyde d'azote avec une flamme bleue éblouissante. Plusieurs gaz combustibles peuvent brûler avec lui dans l'eudiomètre (cyanogène, acétylène, éthylène, sulfure de carbone, hydrogène phosphoré); d'autres, au contraire, ne détonent pas en présence du bioxyde d'azote (hydrogène, oxyde de carbone, gaz de marais, éther méthylchlorydrique) (1).

Le bioxyde d'azote est dissous abondamment par l'acide azotique concentré, et par d'autres acides hydratés; l'acide sulfurique est sans action. (Winkler.)

Le pyrogallate de potasse agit sur le bioxyde d'azote et le transforme en protoxyde. D'après MM. Russell et Lapraik (*Chem. news*, t. XXXV, p. 191; *Bull. de la Soc. chimique*, t. XXX, p. 164), le résidu gazeux de l'absorption du bioxyde d'azote par le pyrogallate renfermerait 90 p. 100 de protoxyde d'azote, 2 p. 100 de bioxyde, 8 p. 100 d'azote. L'absorption paraît être la même, à froid et à chaud, à la pression ordinaire et en tubes scellés. L'acide pyrogallique seul est sans action. Ces résultats sont confirmés par M. Lechartier (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 308), d'après lequel le volume du protoxyde d'azote produit est assez variable, et compris entre le tiers et le quart du volume de bioxyde d'azote décomposé. Les deux équations suivantes rendent compte de ces dédoublements :

$$2AzO^2 = AzO + AzO^3$$
$$6AzO^2 = 4AzO + AzO^5 + AzO^3.$$

Le permanganate de potasse absorbe aussi le bioxyde d'azote.

Le réactif le plus souvent employé pour l'absorption et le dosage du bioxyde d'azote est le sulfate de protoxyde de fer. Une solution concentrée de ce sel absorbe environ le double de son volume de bioxyde d'azote et se colore en brun noir; dans cette réaction, qui est connue depuis Priestley, il se forme une combinaison peu stable, $4FeO.SO^3 + AzO^2$; cette combinaison laisse facilement dégager le gaz qu'elle renferme. D'après M. Gay, la dose de bioxyde d'azote absorbée est variable avec la température et la tension du gaz; ainsi, jusqu'à + 8°, sous la pression normale, il se formerait le composé $3FeO.SO^3 + AzO^2$. Entre + 8° et + 25°, la dose absorbée serait encore moindre, et à une température plus élevée le bioxyde d'azote reste inaltéré en présence du sulfate ferreux.

L'absorption par le sulfate ferreux est assez lente; on la favorise par l'agitation; on peut introduire dans l'éprouvette, en même temps que la solution, quelques cristaux du sel solide.

Le dosage par ce procédé exige évidemment la séparation préalable des gaz acides ou solubles dans l'eau.

19. Acide azoteux. AzO^3. — L'acide azoteux ne se rencontrant jamais dans les analyses de gaz, nous ne nous arrêterons pas sur ses propriétés. Rappelons seulement que, d'après Lunge, l'acide azoteux paraît pouvoir exister réellement à l'état gazeux, partiellement dissocié en bioxyde d'azote et en acide hypoazotique (voyez t. II, 1er fascicule, p. 356).

(1) Berthelot. *Sur la force des matières explosives*, troisième édition, t. I, p. 98 et suiv.

20. Acide hypoazotique. AzO^4. — L'acide hypoazotique est liquide jusque vers $+22°$, et cristalise à $-9°$. Sa couleur à l'état gazeux est rouge brun, et d'autant plus claire que la température est plus basse. Il possède une odeur désagréable; il rougit le papier de tournesol; l'eau le dissout partiellement, en prenant une réaction acide, et en laissant pour résidu du bioxyde d'azote. Au contact des solutions alcalines, il se change en un mélange d'azotite et d'azotate :

$$2KO + 2AzO^4 = AzO^3.KO + AzO^5.KO.$$

Le mercure et plusieurs autres métaux sont attaqués par ce gaz, avec production d'azotate et de bioxyde d'azote.

$$2AzO^4 + M = AzO^5.MO + AzO^2.$$

L'acide hypoazotique est très facile à reconnaître par son odeur et par sa couleur; on peut le doser au moyen du sulfate ferreux. Pour en caractériser de petites quantités, on traite le gaz par un peu d'eau ou d'alcali, et on met la solution en contact avec du sulfate ferreux pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré; il se produit une coloration lilas; cette réaction est fort sensible lorsqu'on a soin d'éviter tout échauffement du liquide en présence de l'acide sulfurique concentré.

21. Acide sulfureux. SO^2. — L'acide sulfureux possède une odeur suffocante bien connue. Il est fort soluble dans l'eau, qui vers 10° absorbe environ 50 volumes d'acide sulfureux. Ses réactions sont celles d'un corps réducteur; il est énergiquement absorbé par le bioxyde de plomb, qui se transforme en sulfate de plomb; la réaction a lieu avec incandescence quand le gaz sulfureux est pur. Le bioxyde de manganèse exerce une action du même genre. Le permanganate de potasse est décoloré par l'acide sulfureux. L'acide iodique est réduit. Un papier amidonné imprégné d'acide iodique bleuit au contact du gaz sulfureux. L'iode en présence de l'eau oxyde l'acide sulfureux :

$$SO^2 + I + 2HO = SO^4H + HI.$$

C'est cette réaction qu'on utilise toujours pour doser l'acide sulfureux dans les solutions : la liqueur titrée le plus souvent employée contient par litre $12^{gr},7$ d'iode dissous dans l'iodure de potassium.

Les procédés de dosage de l'acide sulfureux gazeux sont les mêmes que ceux qui conviennent à l'hydrogène sulfuré. En présence de gaz non absorbables par les alcalis, on absorbera l'acide sulfureux par un fragment de potasse humide. En présence de l'acide carbonique, on peut doser l'acide sulfureux, par le bioxyde de manganèse ou par le bioxyde de plomb.

22. Oxyde de carbone. CO. — L'oxyde de carbone est caractérisé par sa combustibilité : la couleur de sa flamme est bleue, plus brillante que celle de l'hydrogène. Mélangé d'air ou d'oxygène, il brûle avec une explosion faible.

On vérifie qu'il ne se dépose pas d'eau sur les parois de l'éprouvette, pendant la combustion, ce qui distingue l'oxyde de carbone de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré, des carbures, etc.; le cyanogène brûle aussi sans production d'eau; mais la couleur de sa flamme et son odeur ne permettent aucune confusion. On vérifie, encore, au moyen de l'eau de chaux que la combustion a produit de

l'acide carbonique; il faut donc avoir eu soin de séparer au préalable l'acide carbonique que le gaz pouvait contenir.

L'oxyde de carbone a un très bon réactif absorbant, qui permet de le doser avec facilité : c'est la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Préparée dans les conditions ordinaires, cette solution absorbe environ 20 fois son volume de gaz oxyde de carbone; chauffée légèrement, elle redégage ensuite à l'état de pureté l'oxyde de carbone qu'elle a dissous.

Si le réactif cuivreux est légèrement coloré, par son contact avec l'oxygène de l'air, il se décolore, en général, en présence de l'oxyde de carbone.

Lorsque des solutions chlorhydriques, très riches en chlorure cuivreux, sont saturées d'oxyde de carbone à basse température, il se dépose une combinaison solide répondant à la formule $Cu^2Cl.3CO.4H^2O^2$, ou peut-être à la formule plus simple $Cu^2Cl.CO.HO$ (Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVIII, p. 488).

L'oxyde de carbone est aussi absorbé par les solutions ammoniacales de protochlorure de cuivre.

La solution chlorhydrique de chlorure cuivreux absorbe également comme nous l'avons dit, l'oxygène, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, et, en général, tous les gaz absorbables par la potasse. Ces derniers étant éliminés, il convient, avant de procéder au dosage de l'oxyde de carbone, de séparer, s'il y a lieu, l'hydrogène phosphoré par le sulfate de cuivre, et, ensuite, l'oxygène par le pyrogallate de potasse. Rappelons que cette séparation de l'oxygène doit être faite rapidement, le pyrogallate produisant lentement, au contact de l'oxygène, une faible dose d'oxyde de carbone, qui viendrait augmenter les résultats du dosage ultérieur de ce gaz.

Le réactif cuivreux émet, en général, des vapeurs d'acide chlorhydrique; il faut donc une fois l'absorption terminée et le réactif éliminé, absorber ces vapeurs chlorhydriques, au moyen d'une goutte d'eau ou d'un fragment de potasse; avec cette précaution, ce mode de dosage fournit des résultats aussi bons, sinon meilleurs, que la combustion eudiométrique.

L'oxyde de carbone peut être dosé dans l'eudiomètre : 2 volumes de ce gaz, prennent 1 volume d'oxygène et produisent 2 volumes d'acide carbonique; la contraction est donc d'un tiers et le volume du gaz cherché est le double de cette contraction. Nous indiquons, page 130 et suiv., plusieurs exemples de combustions de mélanges gazeux en présence de l'oxyde de carbone. Dans l'analyse d'un mélange combustible complexe renfermant de l'oxyde de carbone, il vaut beaucoup mieux, si cela est possible, séparer l'oxyde de carbone au moyen du chlorure cuivreux, et procéder ensuite à la combustion eudiométrique du mélange résidu dont l'analyse se trouve ainsi simplifiée.

Différents autres réactifs qualitatifs de l'oxyde de carbone ont été employés : signalons seulement l'acide chromique, qui transforme à froid ce gaz en acide carbonique, et le papier imprégné de sous-chlorure de palladium qui est coloré en noir par l'oxyde de carbone.

Vogel (*Deut. Chem. Ges.*, t. X, p. 792; *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 380) a proposé une méthode permettant de reconnaître de petites doses d'oxyde de carbone d'après l'aspect que présente au spectroscope l'hémoglobine ou le sang combiné à ce gaz : on agite le gaz avec un peu d'eau contenant

une goutte de sang; on recueille cette eau et on l'additionne d'une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque. Examinée au spectroscope l'hémoglobine oxycarbonée fournit les bandes d'absorption bien connues, occupant à peu près les divisions de l'échelle 82 — 91, et 97 — 107. On sait que les bandes sont sensiblement les mêmes que celles de l'hémoglobine oxygénée; mais la différence saillante consiste en ce que, pour l'hémoglobine oxygénée, ces bandes disparaissent et se fondent en une seule, située entre D et E, lorsqu'on ajoute le sulfhydrate d'ammoniaque, tandis qu'elles persistent après l'addition du réactif, si l'on a affaire à de l'hémoglobine oxycarbonée. La réaction est très sensible quand on opère avec un gaz qui ne renferme pas trop d'oxygène; d'après Vogel, on pourrait par ce procédé reconnaître dans l'air la présence de 2,5 à 4 millièmes d'oxyde de carbone, et dans un gaz inerte, de 1 millième seulement.

Födor a proposé, pour doser de très petites quantités d'oxyde de carbone, une méthode fondée sur les réactions de l'hémoglobine; cette méthode consiste essentiellement à agiter en présence d'un peu de sang dilué, un certain volume, 10 à 20 litres par exemple, du gaz dans lequel on veut rechercher de minimes quantités d'oxyde de carbone; après vingt minutes d'agitation, l'hémoglobine a absorbé l'oxyde de carbone; on chauffe alors le sang pendant trois ou quatre heures dans un ballon traversé par un courant d'air (débarrassé de l'oxyde de carbone qu'il peut contenir, par un lavage dans du chlorure de palladium). L'oxyde de carbone combiné à l'hémoglobine, se dégage et se trouve entraîné, avec le courant d'air, dans une solution de chlorure de palladium qui est destinée à le retenir et à le doser. Cette méthode, qui nous paraît un peu compliquée, permettrait, dit-on, de déceler et de doser, 1 partie d'oxyde de carbone dans 20,000 parties d'air (Gruber, *Arch. f. Hygien*, 1883, t. I, p. 145; *Revue d'hygiène et de pol. sanitaire*, 1884, t. VI, p. 307).

23. Acide carbonique. CO^2. — L'acide carbonique est incombustible. Il éteint les corps enflammés. Il jouit de propriétés acides peu énergiques, et rougit faiblement le tournesol. Il possède une saveur acide.

Il se dissout dans l'eau, qui en absorbe à peu près son volume à toutes les pressions. Les solutions alcalines, potasse, soude, baryte, chaux, l'absorbent en abondance. Les carbonates de baryte et de chaux sont très peu solubles dans l'eau (solubilité du carbonate de chaux dans 100 p. d'eau: 0,018; du carbonate de baryte: 0.007); aussi la baryte et la chaux dissoutes sont-elles les réactifs les plus fréquemment usités pour reconnaître l'acide carbonique. Le précipité de carbonate de chaux est soluble dans l'acide acétique. Il est également soluble dans un excès de gaz carbonique; une solution saturée de ce gaz dissout, vers + 10°, environ 0gr,88 de carbonate de chaux; cette circonstance est à noter: pour caractériser de l'acide carbonique au moyen de l'eau de chaux, il faut donc avoir soin d'employer une dose suffisante de réactif.

Le dosage de l'acide carbonique, ne présente pas de difficultés, lorsque le mélange gazeux ne contient pas d'autres gaz absorbables par les alcalis : on introduit dans l'éprouvette un fragment de potasse humecté d'eau, et on agite; l'acide carbonique est promptement absorbé. La potasse humide, et même la potasse en solution concentrée, absorbent complètement la vapeur d'eau; pour

rendre les mesures comparables, il faut donc avoir fait la lecture du volume primitif sur un gaz préalablement desséché.

On peut doser par ce procédé l'acide carbonique en présence des gaz suivants : hydrogène, oxygène, azote, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, ammoniaque et ammoniaques composées (ces derniers en présence de la potasse solide seulement), oxyde de carbone, carbures d'hydrogène.

La séparation de l'acide carbonique en présence des gaz acides ou très solubles dans l'eau, ne peut être effectuée au moyen de la potasse ; en général, les divers gaz très solubles, tels que l'acide chlorhydrique, bromhydrique, etc., sont aisément éliminés d'avance au moyen d'une très petite quantité d'eau, qui n'absorbe qu'une dose d'acide carbonique insignifiante en raison de la faible solubilité de ce gaz. Nous avons d'ailleurs indiqué et nous indiquerons en étudiant les divers gaz, les principaux moyens à employer pour en effectuer le dosage en présence de l'acide carbonique ; nous renverrons donc le lecteur aux articles précédents ou aux suivants.

Le dosage de l'acide carbonique est une des opérations les plus fréquentes de l'analyse des gaz; les procédés opératoires sont fort différents, selon les circonstances et la nature des mélanges.

Acide carbonique dans l'air. Plusieurs appareils peuvent servir à l'évaluation de l'acide carbonique contenu dans l'air. En général on emploie dans ces expériences, un très grand volume d'air, qu'on mesure au moyen d'un gazomètre ou d'un aspirateur; on fait passer ce volume d'air sur de la potasse contenue dans des tubes tarés, et on détermine l'augmentation de poids de l'alcali, après

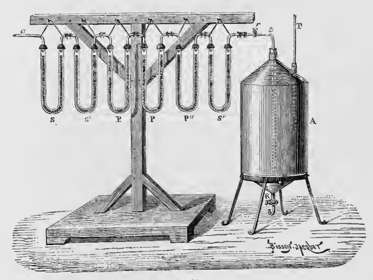


Fig. 68.

le passage de l'air. L'air employé doit être évidemment privé de vapeur d'eau par son passage à travers une colonne à ponce sulfurique.

Telle est, par exemple, la méthode proposée autrefois par M. Boussingault, que

nous ne décrirons pas et qui se comprend à la simple inspection de la figure 68. Dans d'autres procédés, on a recours à des dosages volumétriques ; c'est ainsi que M. Pettenkoffer a déterminé l'acide carbonique de l'air en faisant passer ce gaz dans un certain volume d'eau de chaux de titre connu : on déterminait, après le passage de l'air, la quantité d'alcali demeuré libre, le dosage de la chaux se faisant au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique. M. Truchot a employé de la même manière l'eau de baryte, titrée avant et après l'expérience, au moyen d'une solution d'acide sulfurique.

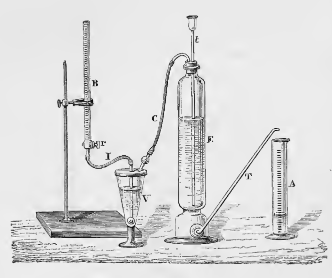
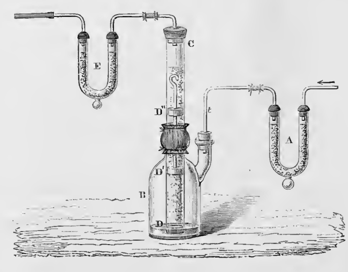


Fig. 69.

La méthode employée à l'observatoire de Montsouris repose sur un principe tout différent ; un volume connu d'air, aspiré par une trompe et mesuré par un compteur, passe dans deux flacons laveurs à potasse. Pour doser la quantité d'acide carbonique absorbé par la solution alcaline, on met en communication le tube plongeant du flacon laveur V (fig. 69) avec une burette graduée B contenant une solution acide ; l'autre tube du même flacon laveur communique avec une éprouvette E portant à sa tubulure inférieure un tube V que l'on peut incliner à volonté ; si l'on baisse ce tube de manière à faire sortir à son extrémité quelques gouttes d'eau, une légère aspiration se produit en V ; le robinet R de la burette étant ouvert, l'acide descend dans l'alcali, et le carbonate de potasse formé laisse dégager son acide carbonique, qui se rend dans l'éprouvette E, et détermine l'écoulement par le tube T d'une quantité d'eau égale à son propre volume. Pour empêcher toute dissolution, l'eau de l'éprouvette E est recouverte d'huile. Le volume d'eau recueilli dans l'éprouvette A mesure le volume d'acide carbonique fixé par la potasse.

M. Reiset emploie la méthode suivante (fig. 70) : un aspirateur de 600 litres, fait passer de l'air, desséché en A, à travers un flacon B, contenant de l'eau de baryte. La tubulure centrale de ce flacon porte un tube large CD, dans lequel sont mainte-

nues à frottement des capsules de platine D, D', D'', renversées et percées de trous; on introduit dans le vase de l'eau de baryte (300^{cc}); le jeu de l'aspirateur détermine l'ascension du liquide daus le tube CD; l'air aspiré finit par passer à son tour, traverse les capsules renversées, et, s'échappant par une multitude de trous très fins, subit complètement l'actiou absorbante de l'alcali. Lo tubo E contient de la ponce sulfurique. Pour faire le dosage, on titre la baryte restée libre à l'aide d'une solution d'acide sulfurique. Ce titrage se fait très aisément si l'on a laissé reposer quelque temps le vase, de manière à permettre au carbonate de baryto de se rassembler. Il faut évidemment, dans ce dosage, ramener la baryte à un volume connu, c'est-à-dire tenir compte, d'une part de l'eau qui a pu être soustraite à l'état de vapeur, et condensée par le tube E, et, d'autre part, de l'eau qui a dû être ajoutée pour le lavage du tube CD et des capsules.



Fi . 70.

Dans la méthode de MM. Muntz et Aubin, qui paraît donner des résultats forts exacts et qui a reçu déjà de nombreuses applications, notamment à la mission française du cap Horn, l'acide carbonique est absorbé par sur un alcali, et mesuré ultérieurement à l'état gazeux. Un aspirateur fait passer l'air sur des tubes à ponce potassique (1); ces tubes, scellés après le passage de l'air, sont ensuite ouverts, après un temps quelconque, et analysés comme il suit : On adapte une des extrémités du tube à une pompe à mercure; quand le vide est fait on laisse rentrer par l'autre extrémité un peu d'acide sulfurique étendu. L'acide carbonique dégagé est recueilli par la pompe et mesuré dans une cloche graduée, où on l'absorbe avec de la potasse. La figure. 71 représente le dispositif adopté par MM. Muntz et

(1) Pour préparer le liquide alcalin, on dissout 1 kilogramme de potasse ordinaire dans 1^{k},400 d'eau; on ajoute 200 grammes de baryte hydratée. Il surnage bientôt un liquide dépouillé de sulfates et ne contenant qu'une trace d'acide carbonique; c'est avec ce liquide qu'on prépare les tubes à pierre ponce.

Aubin pour faire passer l'air dans les tubes : A est une pipette de grande dimension servant d'aspirateur et de mesureur ; R est un réservoir d'eau dans lequel coule l'eau de la pipette et dans lequel on remplit ensuite celle-ci; cette pipette est soutenue par une corde $p'p$, tendue par un poids P; en B est un flacon laveur servant de témoin ; l'ouverture O est destinée à donner issue à l'air, l'opération une fois terminée; le tube à ponce potassique est figuré en T ; enfin l'air est amené du dehors par un tube $cc'c''c'''$.

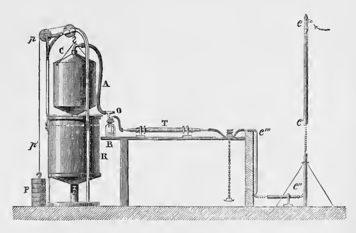


Fig. 71.

Dosage de l'acide carbonique dans l'eau. On peut doser l'acide carbonique contenu dans l'eau, en extrayant par le vide les gaz dissous, et en opérant ensuite par les procédés ordinaires.

M. Houzeau a proposé le procédé suivant pour doser à la fois dans l'eau le gaz carbonique libre et le gaz combiné ; on dégage, par l'ébullition, le gaz dissous, puis par ébullition en présence de l'acide sulfurique, le gaz combiné. Tout ce qui se dégage est recueilli dans un flacon contenant de la soude titrée et additionnée d'un millième d'oxyde de zinc ; on recueille la solution de soude, on y ajoute du chlorure de baryum et l'on complète un volume déterminé ; il se dépose du carbonate de baryte. On prélève un échantillon mesuré du liquide clair et on y dose alcalimétriquement la soude restée libre.

M. Kupferschlœger dose l'acide carbonique dans l'eau, en précipitant directement à l'aide d'une solution ammoniacale de baryte (produite en dissolvant dans un litre d'eau bouillie 55 grammes de chlorure de baryum, et en additionnant la solution de 66^{cc} d'ammoniaque et filtrant). On recueille le précipité, on le lave à l'eau bouillie, puis on détermine le gaz carbonique qu'il contient, en le traitant par l'acide chlorhydrique, et en faisant passer le gaz dégagé dans des tubes absorbants pesés (*Mém. de la Société royale des sciences de Liège* (2), t. V.)

Le dosage de l'acide carbonique dissous dans l'eau de mer présente quelques difficultés, parce que le gaz ne peut être chassé complètement par le vide ni par l'ébullition.

M. Himly conseille de procéder comme il suit (*Chem. soc.* (2), t. X, p. 445). On

précipite ensemble l'acide carbonique et l'acide sulfurique par la baryte, en présence d'un sel ammoniacal et en employant un léger excès de réactif. On laisse déposer à l'abri de l'air, et on décante une portion du liquide clair, les 9/10es par exemple, l'opération ayant été faite dans un vase gradué d'un litre; dans le liquide décanté, on dose la baryte en excès à l'état de sulfate. On traite, d'autre part, le précipité par un acide étendu de manière à dissoudre le carbonate de baryte, et dans le liquide filtré on dose la baryte totale; par différence on calcule la baryte contenue à l'état d'acide carbonique et, par suite, l'acide carbonique lui-même.

24. Composés oxygénés du chlore. — Nous passerons rapidement sur les composés oxygénés du chlore, ClO, ClO^3, et ClO^4. Ces corps ne se rencontrent presque jamais dans les analyses de gaz; leur séparation présenterait d'ailleurs des difficultés presque insurmontables. Rappelons en peu de mots leurs principaux caractères.

L'acide hypochloreux est jaune rougeâtre; il se condense facilement par le froid, sous forme d'un liquide d'un beau rouge; l'eau en dissout environ deux cents fois son volume, vers 0°, en donnant une solution qui est jaune orangé lorsque la dose de gaz dissoute est un peu considérable. L'acide hypochloreux est extrêmement instable; il se détruit avec explosion, au contact des corps les plus divers. Cependant le mercure ne l'attaque qu'avec une certaine lenteur; on peut donc le manier quelque temps sur la cuve.

Le dosage de l'acide hypochloreux, combiné aux alcalis peut se faire par les procédés volumétriques ordinaires, consistant à oxyder par l'hypochlorite alcalin un volume connu d'une solution titrée d'acide arsénieux; le terme de la réaction est marqué par une goutte de sulfate d'indigo qui se décolore en présence du moindre excès d'hypochlorite, lorsque la totalité de l'acide arsénieux est transformée en acide arsénique.

L'acide chloreux est beaucoup moins connu que le gaz précédent; d'après Millon, le gaz chloreux est d'un jaune verdâtre, doué d'une odeur irritante analogue à celle de l'acide hypochlorique, non liquéfiable dans un mélange de glace et de sel, assez soluble dans l'eau (5 à 6 volumes), à laquelle il communique une coloration jaune d'or intense. Il détone avec violence au contact d'une foule de corps, notamment de la plupart des métalloïdes. Le mercure l'attaque énergiquement. D'autres auteurs ont indiqué pour l'acide chloreux des propriétés différentes en certains points; ainsi, ce gaz, d'après Brandau, serait assez facilement liquéfiable, et donnerait un liquide rouge brun, bouillant un peu au-dessus de 0°. Les alcalis l'absorbent en donnant des chlorites (?) : mais, en général les réactions sont les mêmes que celles qu'exercerait un mélange de chlore et d'acide hypochlorique ou hypochloreux.

L'acide hypochlorique, également très instable, est jaune verdâtre, plus foncé que le chlore : il se condense facilement sous forme d'un liquide rouge, bouillant, d'après Millon, à + 20°, d'après Pebal, à + 9°. L'eau en dissout environ 20 fois son volume. La solution d'acide hypochlorique oxyde le sulfate de fer, selon la réaction :

$$10\,SO^4Fe + HO + ClO^4 = 5\,(Fe^2O^3,2SO^3) + HCl.$$

On pourrait utiliser cette réaction pour le dosage du gaz dissous, en titrant le sulfate de fer restant au moyen du permanganate.

25. Oxysulfure de carbone. COS. — L'oxysulfure de carbone a une odeur un peu différente de celle du sulfure de carbone. Il se dissout dans son volume d'eau environ; il est soluble dans l'alcool et divers hydrocarbures. Il s'enflamme aisément et brûle avec une belle flamme bleue: chauffé au rouge, il se dédouble, sans changement de volume, en soufre qui se précipite et en oxyde de carbone.

Il est absorbé lentement par la potasse aqueuse, plus vite cependant que le sulfure de carbone, avec formation de sulfure et de carbonate :

$$COS + 2KO = CO^3K + KS.$$

L'absorption est très rapide avec la potasse alcoolique : elle donne naissance à un sel ayant pour formule $C^6H^5KS^2O^4$.

La réaction caractéristique de l'oxysulfure de carbone est celle que produit l'ammoniaque gazeuse, qui, mise en contact avec lui, donne immédiatement un dépôt solide et cristallin d'oxysulfocarbonate d'ammoniaque : ce dépôt va en augmentant pendant quelques heures. Deux volumes de gaz ammoniac s'unissent ainsi à un volume d'oxysulfure:

$$2COS + 2AzH^3 = C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3.$$

Les solutions acides des sels d'argent, de cadmium, ne sont pas précipitées par l'oxysulfure : la précipitation a lieu quand on neutralise avec l'ammoniaque.

Les solutions alcalines d'oxysulfure dégagent de l'hydrogène sulfuré sous l'action des acides : le nitroprussiate de soude donne avec ces solutions la coloration violette bien connue.

L'oxysulfure de carbone n'est point précipité par la solution éthérée de triéthylphosphine : ce caractère le distingue du sulfure de carbone avec lequel il est souvent mélangé.

Par la combustion eudiométrique, l'oxysulfure de carbone donne de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux : un volume de gaz exige un volume et demi d'oxygène pour que la combustion soit complète.

26. Vapeurs de sulfure de carbone. CS^2. — On rencontre quelquefois, dans certains mélanges gazeux des vapeurs de sulfure de carbone. Ce corps se reconnaît à son odeur, à sa combustibilité avec production de soufre ou d'acide sulfureux. Il n'est absorbé que lentement par la potasse aqueuse; la potasse alcoolique le transforme en xanthate de potasse. Il fournit avec la triéthylphosphine en solution éthérée un précipité rouge, qui est caractéristique : cette réaction permet de distinguer immédiatement le sulfure de l'oxysulfure de carbone.

Si l'on a un mélange de vapeur de sulfure de carbone et d'un gaz absorbable par un réactif donné, soit par exemple un mélange de sulfure de carbone et d'acide carbonique, l'action du réactif, qui sera dans ce cas la potasse, déterminera une absorption presque complète, bien que le sulfure ne réagisse pas immédiate-

ment sur la potasse : en effet, celui-ci prendra l'état liquide à mesure que disparaîtra le gaz qui le maintenait à l'état de vapeur. Si, l'absorption une fois terminée, on introduit un volume connu d'air ou d'un gaz inerte, ce volume augmentera immédiatement, par suite de la vaporisation du sulfure. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVI, p. 470). Cette observation s'applique à d'autres liquides volatils que l'on peut rencontrer à l'état de vapeurs dans certains mélanges gazeux.

La présence du sulfure de carbone dans le gaz d'éclairage peut être constatée en faisant passer le gaz (privé d'hydrogène sulfuré) sur du cuivre chauffé au rouge. Le cuivre devient irisé à la surface, s'il y a du sulfure : dissous dans l'acide nitrique, ce cuivre fournit avec le chlorure de baryum un précipité de sulfate de baryte (Vogel, *Zeitschr. f. Chem.* (2), t. VI, p. 253.)

27. Oxychlorure de carbone COCl. — L'oxychlorure de carbone ou gaz phosgène est un gaz incolore, liquéfiable vers + 8°, doué d'une odeur suffocante des plus pénibles. L'eau n'en dissout qu'une fois ou deux son volume et la solution se détruit peu à peu selon la réaction :

$$COCl + HO = CO^2 + HCl.$$

Il est soluble dans la benzine, dans l'acide acétique cristallisable, et dans divers liquides organiques : ces solutions laissent dégager par l'ébullition le gaz qu'elles contiennent.

L'oxychlorure de carbone est absorbé rapidement par les alcalis, tels que la potasse et la soude. Au contact de l'ammoniaque gazeuse, il donne de l'urée et du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$2COCl + 4AzH^3 = 2AzH^4Cl + C^2H^4Az^2O^2.$$

Quelques oxydes, notamment l'oxyde de zinc, le détruisent avec production d'acide carbonique, en volume égal au volume d'oxychlorure employé :

$$ZnO + COCl = CO^2 + ZnCl.$$

Le mercure ne l'attaque pas sensiblement.

Sous l'influence de l'alcool absolu, l'oxychlorure de carbone est immédiatement transformé en éther chloroxycarbonique.

Le bicarbonate de potasse humide produit sur ce gaz une réaction tout à fait caractéristique (Berthelot) :

$$\underbrace{2COCl}_{4\text{ vol.}} + 2C^2O^4KO.HO = \underbrace{3C^2O^4}_{12\text{ vol.}} + 2KCl + H^2O^2.$$

On voit que le volume de gaz carbonique mis en liberté est triple du volume de l'oxychlorure : c'est le seul gaz qui présente ce caractère de fournir sous l'influence d'un réactif un gaz d'un volume triple du sien et entièrement absorbable par la potasse.

L'oxychlorure de carbone mêlé avec son volume d'hydrogène, et avec la moitié de son volume d'oxygène détone dans l'eudiomètre.

$$\underbrace{COCl}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{H}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{O}_{1\text{ vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + HCl.$$

Avec l'hydrogène seul ou l'oxygène seul, il ne fait pas explosion.

Pour doser l'oxychlorure de carbone, on aura recours de préférence à l'action de la potasse, si le gaz ne contient pas d'autres gaz absorbables : sinon, on pourra se servir de l'alcool absolu. Voici par exemple, comment on opère la séparation d'un mélange de chlore, d'oxyde de carbone, d'oxygène, d'azote et d'oxychlorure : avec du mercure, on élimine le chlore; avec la potasse, on dose l'oxychlorure; puis avec le pyrogallate, on détermine l'oxygène et avec le chlorure cuivreux, l'oxyde de carbone. Un mélange plus complexe, contenant les divers gaz précédents et en même temps de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique, peut être traité comme il suit : le chlore est séparé par le mercure; avec une très petite quantité d'eau on enlève l'acide chlorhydrique; avec une très petite quantité d'alcool absolu, on dose l'oxychlorure ; puis après avoir éliminé la vapeur d'alcool par l'acide sulfurique concentré, on dose successivement l'acide carbonique, l'oxygène et les carbures par les moyens connus, en s'aidant au besoin de la combustion eudiométrique. (Berthelot.)

28. Fluorure de bore. BF^3. — Ce gaz est incolore : il fume à l'air plus fortement qu'aucun autre gaz. Son avidité pour l'eau est extrême. Une bulle de fluorure de bore transvasé dans un autre gaz contenant des traces de vapeur d'eau y produit un épais nuage blanc : c'est là un moyen très délicat de vérifier la siccité parfaite d'un gaz. L'eau dissout environ 800 volumes de fluorure de bore; en présence d'un excès d'eau, il se forme de l'acide borique, peu soluble, et de l'acide hydrofluoborique. Les alcalis l'absorbent avec énergie. Avec le gaz ammoniac, il forme un composé solide blanc. L'essence de térébenthine absorbe en abondance le fluorure de bore, devient visqueuse et prend une teinte brune.

L'avidité du fluorure de bore pour l'eau est telle qu'il carbonise un grand nombre de matières organiques. C'est ainsi qu'un fragment de papier, introduit dans une éprouvette pleine de ce gaz, y devient noir et s'y carbonise comme si on l'avait soumis à l'action d'une flamme.

Pour doser le fluorure de bore, on l'absorbera par l'eau ou par la potasse. En présence d'un gaz également absorbable, mais peu soluble dans l'eau, tel que l'acide carbonique, on pourra séparer le fluorure de bore par une goutte ou deux d'eau, et l'acide carbonique par la potasse.

29. Fluorure de silicium. SiF^4. — Le fluorure de silicium répand à l'air des fumées blanches, moins épaisses que celles du fluorure de bore. Il possède une odeur piquante analogue à celle de l'acide chlorhydrique. Il est très avide d'eau, et donne avec ce liquide un précipité gélatineux translucide de silice et de l'acide hydrofluosilicique qui reste en dissolution. La formation du précipité gélatineux de silice produit par l'eau est le meilleur caractère de ce gaz.

Pour le doser dans un mélange gazeux non acide, on se sert d'eau ou de potasse.

30. Fluorure de phosphore. PF^5. — Le pentafluorure de phosphore, découvert par M. Thorpe, est encore peu connu : c'est un gaz incolore, d'une odeur irritante, fumant à l'air, facilement absorbé par l'eau. Il paraît être difficilement

liquéfiable. L'étincelle électrique ne le détruit pas, ni lorsqu'il est pur, ni lorsqu'il est mélangé d'hydrogène ou d'oxygène. Il donne avec le gaz ammoniac un composé solide, $2PF^5.5AzH^3$.

31. Carbures d'hydrogène. — Tous les carbures d'hydrogène gazeux présentent les caractères communs suivants : ils brûlent dans l'oxygène ou dans l'air avec une flamme plus ou moins éclairante, selon la proportion de carbone qu'ils renferment : cette combustion donne naissance à de l'eau et à de l'acide carbonique, presque toujours aussi à de l'oxyde de carbone. Lorsque la combustion est très incomplète, il se forme de l'acétylène : c'est ce qui arrive par exemple lorsqu'on enflamme à l'orifice d'une éprouvette étroite un carbure d'hydrogène non mêlé d'air. Il se produit aussi quelquefois un léger dépôt de charbon.

Lorsque l'étincelle électrique jaillit dans un carbure d'hydrogène, et en général dans une vapeur carbonée quelconque, elle donne toujours naissance à de l'acétylène.

Ces deux réactions permettent de déceler avec la plus grande précision l'existence simultanée du carbone et de l'hydrogène dans un gaz. Voici comment on peut procéder :

Le gaz inflammable est mélangé avec un peu d'air (pas assez pour que l'explosion soit violente), et allumé à l'extrémité d'une petite éprouvette tenue verticalement, l'ouverture en haut ; immédiatement après la combustion, on verse dans l'éprouvette un peu d'eau de chaux, et on agite en fermant l'orifice avec la paume de la main ; si le gaz contenait du carbone, l'eau de chaux donne un trouble ou un précipité soluble dans les acides. Si le précipité formé tout d'abord se redissolvait de lui-même, il faudrait simplement ajouter un excès d'eau de chaux.

Pour savoir si le gaz contient aussi de l'hydrogène, il suffit d'observer si les parois de l'éprouvette se sont recouvertes d'une buée de vapeur d'eau : cette constatation se fait mieux en opérant sur le gaz non mélangé d'air. Parmi les autres gaz combustibles, l'hydrogène donnerait de l'eau, mais pas d'acide carbonique ; l'oxyde de carbone donnerait de l'acide carbonique, mais pas d'eau. Un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène donnerait donc les deux réactions simultanées, et pourrait être confondu avec un hydrocarbure ; de même pour un mélange de cyanogène et d'hydrogène. Dans ces deux cas l'expérience ci-dessus serait en défaut : en réalité, elle indique d'une façon précise la présence du carbone et de l'hydrogène dans un mélange gazeux, que ces deux éléments soient ou non combinés sous forme de d'hydrocarbure.

La seconde réaction, la formation de l'acétylène, sous l'influence de l'étincelle, caractérise également et avec une sensibilité merveilleuse, la présence du carbone et de l'hydrogène. Pour faire réaction, quelques centimètres cubes de gaz sont suffisants. La meilleure manière d'opérer est celle qu'a décrite M. Berthelot : On transporte l'éprouvette sur une petite cuve à mercure mobile, on y introduit, sous le mercure, les deux tubes courbés (fig. 72), puis dans les tubes on fait passer deux fils de platine, dont les extrémités viennent d'un côté sortir dans le gaz, et se relient de l'autre aux deux bornes d'une bobine d'induction ; enfin on fait jaillir l'étincelle. Au bout d'un temps très court (quelques étincelles

suffisent en général), il s'est produit une certaine quantité d'acétylène : pour le vérifier, on retire les fils et les tubes isolants, et on introduit dans le gaz, avec une pipette courbe un peu de chlorure cuivreux ammoniacal; si l'acétylène est en quantité notable, le précipité sera d'un rouge assez vif; s'il n'en existe que des traces, il présentera une teinte violacée. Il convient de n'ajouter tout d'abord qu'*une seule goutte de réactif*, pour éviter de noyer le précipité, dans le cas où il serait peu abondant, au sein d'une masse de liquide où il deviendrait invisible (1).

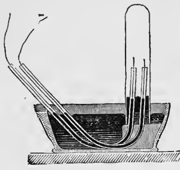


Fig. 72.

La formation de ce précipité, caractérisant l'acétylène, démontre par suite, dans le gaz étudié, la présence du carbone et de l'hydrogène (2). Un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, soumis à l'action de l'étincelle, donne aussi des traces d'acétylène, mais seulement après une action très prolongée de l'étincelle. Dans des mélanges de cyanogène et d'hydrogène, de sulfure de carbone et d'hydrogène, l'étincelle peut aussi donner naissance à de l'acétylène.

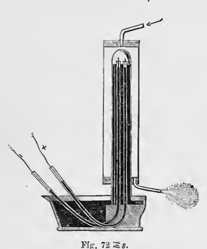


Fig. 72 *bis*.

Les carbures d'hydrogène ont été divisés en plusieurs familles : les seules qui doivent nous occuper ici, c'est-à-dire les seules qui comprennent des corps gazeux, sont : les carbures acétyléniques, les carbures éthyléniques et les carbures forméniques. Ces trois familles possèdent certains caractères généraux : l'acétylène et ses homologues sont absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal; l'éthylène et ses homologues sont absorbés par le brome, par l'acide sulfurique concentré; le formène et ses homologues ne subissent l'action d'aucun de ces réactifs, et présentent une solubilité assez grande dans l'alcool absolu. Mais ces diverses réactions générales présentent des caractères particuliers, selon qu'on opère sur tel ou tel gaz d'une même série. Nous

(1) La figure 72 *bis* représente une disposition analogue à la précédente, permettant de chauffer l'éprouvette dans un courant de vapeur, et par suite de faire passer l'étincelle dans des liquides vaporisés.

(2) Pour donner une idée de la sensibilité de ce procédé, M. Berthelot fait l'expérience suivante : dans une éprouvette remplie d'hydrogène, on fait passer un morceau de camphre; ce camphre émet des vapeurs, mais en quantité infiniment faible, car sa tension de vapeur est fort petite. Après quelques instants, on sépare l'hydrogène, on y fait passer l'étincelle, et l'on constate par le chlorure cuivreux qu'il s'est formé de l'acétylène.

allons insister sur ces différences en décrivant les propriétés spéciales de chaque carbure d'hydrogène gazeux.

32. Acétylène. — L'acétylène est incolore; il possède une odeur fade toute spéciale. Il est difficilement liquéfiable, soluble dans son volume d'eau; l'alcool en dissout 6 fois son volume, l'essence de térébenthine 2 vol., l'alcool amylique 3 1/2, la benzine, le chloroforme 4 vol., l'acide acétique 6 vol.; enflammé en présence de l'air, à l'orifice d'une éprouvette, il brûle avec une flamme éclairante, déposant du noir de fumée.

Par la chaleur, il donne naissance à de petites quantités de benzine. (Berthelot.) Pour réaliser cette expérience, il convient de chauffer, vers le rouge sombre, l'acétylène dans une cloche courbe dont on protège la partie chauffée par une toile métallique. L'orifice de la cloche courbe doit être bouché. Il se forme lentement un anneau liquide pour caractériser la benzine, on transforme cet anneau en nitrobenzine au moyen d'une goutte d'acide nitrique fumant : cette nitrobenzine, extraite par l'éther, peut elle-même être changée en aniline, au moyen de l'hydrogène naissant (fer et acide acétique); et cette aniline est facilement caractérisée au moyen d'une solution de chlorure de chaux dissous, qui la transforme en une matière colorante violette.

Soumis à l'action de l'étincelle, l'acétylène se détruit partiellement, et fournit de l'hydrogène et du carbone précipité : ce carbone se rassemble en filaments noirs sur le trajet de l'étincelle, formant entre les deux électrodes une sorte de tube au milieu duquel passe le courant; si par l'agitation, on brise les filaments, l'étincelle passe de nouveau, et le dépôt de charbon continue. L'étincelle ne produit jamais une décomposition complète de l'acétylène en ses éléments ; en effet, lorsque le gaz vient à renfermer 7 volumes d'hydrogène, pour 1 d'acétylène non détruit, l'action décomposante s'arrête, et il s'établit un équilibre; l'action de l'étincelle est nulle sur un mélange d'hydrogène et d'acétylène, fait à l'avance dans les proportions ci-dessus. (Berthelot.)

L'action de l'effluve, étudiée d'abord par MM. P. et A. Thénard, puis par M. de Wilde et par M. Berthelot, change rapidement l'acétylène en produits polymériques très condensés.

L'hydrogène se combine avec l'acétylène, pour donner de l'éthylène, dans diverses circonstances; d'abord directement, sous l'influence de la chaleur rouge ; indirectement sous l'influence de divers réactifs hydrogénants, tels que le sulfate de protoxyde de chrome: ce réactif peut être utilement employé pour caractériser l'acétylène : le sulfate de protoxyde de chrome ammoniacal (voyez p. 60) additionné de chlorhydrate d'ammoniaque, absorbe, en effet, l'acétylène avec facilité; au bout de quelques minutes, le réactif laisse dégager de fines bulles de gaz, constituées par de l'éthylène. (Berthelot.)

L'acétylène soumis à l'action de divers réactifs oxydants, se transforme soit en acides formique et carbonique (par l'acide chromique), soit en acide oxalique (par le permanganate de potasse en solution alcaline). (Berthelot.)

En présence de l'azote, et sous l'influence de fortes étincelles, l'acétylène donne naissance à de l'acide cyanhydrique (Berthelot); nous avons déjà décrit cette expérience comme caractère positif de l'azote (voyez p. 75).

Le réactif le plus employé de l'acétylène est le chlorure cuivreux dissous dans l'ammoniaque (voyez p. 60), qui forme avec ce gaz un précipité, soit rouge vif, soit rouge violacé, d'acétylure cuivreux. La réaction est assez sensible pour permettre de reconnaître la présence de 1/200 de milligramme d'acétylène dilué dans 100 centimètres cubes d'un gaz inerte. Pour déceler d'aussi faibles quantités, il faut opérer avec précaution, et surtout n'employer que la plus faible quantité possible de réactif. L'acétylure cuivreux, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, dégage de l'acétylène pur.

Le chlorure cuivreux dissous dans le chlorure de potassium, forme avec l'acétylène un précipité jaune (chlorure de cuprosacétyle et de potassium), le bromure cuivreux dissous dans le bromure de potassium, l'iodure cuivreux dissous dans l'iodure de potassium donnent également des précipités avec l'acétylène.

Avec le nitrate d'argent ammoniacal l'acétylène fournit aussi un précipité qui est jaune et qui constitue l'oxyde d'argentacétyle.

Le brome absorbe l'acétylène à la température ordinaire ; il arrive assez souvent que la réaction entre les deux corps ne se produit pas tout de suite, et l'absorption se fait ensuite brusquement. (Avec les carbures éthyléniques, l'action est toujours immédiate.)

L'acide sulfurique ordinaire absorbe l'acétylène, mais avec lenteur.

Deux procédés se présentent pour doser l'acétylène : la combustion eudiométrique, et l'absorption par le chlorure cuivreux ammoniacal.

L'explosion de l'acétylène dans l'eudiomètre, a lieu selon les rapports de volumes suivants :

$$\underbrace{C^4H^2}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{O^{10}}_{10\ \text{vol.}} = \underbrace{4\ CO^2}_{8\ \text{vol.}} + H^2O^2$$

La contraction est comme on le voit de 1,5. Le volume d'acétylène brûlé est la moitié du volume de l'acide carbonique produit.

L'emploi du chlorure cuivreux ammoniacal, comme réactif absorbant, est souvent, malgré quelques difficultés, plus recommandable que l'analyse eudiométrique; il exige évidemment la séparation préalable des gaz acides. Après l'action du réactif, il est nécessaire d'éliminer, au moyen d'une goutte d'acide sulfurique, les vapeurs d'ammoniaque que contient le gaz, et qui fausseraient les lectures.

Le réactif cuivreux présente quelques inconvénients lorsque le mélange gazeux contient d'autres hydrocarbures que l'acétylène; parmi les gaz carbonés, l'éthylène et le propylène sont un peu solubles dans le réactif. Cependant avec certaines précautions, on peut effectuer assez exactement l'analyse de pareils mélanges; pour doser l'acétylène dans un mélange contenant en même temps de l'éthylène, M. Berthelot (*Ann. de chimie et de phys.* (4), t. IX, p. 440) conseille d'introduire successivement des doses minimes du réactif, en séparant le gaz du liquide après chaque absorption, de manière à éviter l'emploi d'un excès de chlorure cuivreux. On fait de cette manière un premier essai approximatif, et on se sert des renseignements ainsi obtenus pour n'employer, dans l'essai définitif, qu'un très léger excès de chlorure cuivreux. On détermine ensuite, au moyen du brome, l'éthylène contenu dans le résidu gazeux. Comme l'éthylène s'est un

peu dissous dans le réactif cuivreux, il convient de faire une petite correction, cette correction n'est pas très différente de celle qu'exigerait la solubilité de l'éthylène dans l'eau pure (en effet l'action de l'acétylène a précipité la majeure partie du chlorure cuivreux, et celui-ci n'agit guère par lui-même). La correction à faire est d'ailleurs d'autant moindre que la quantité relative d'éthylène est plus faible, puisque l'action du dissolvant est proportionnelle à la quantité de chaque gaz contenu dans le mélange, toutes choses égales d'ailleurs. Malgré les imperfections de cette séparation, l'emploi judicieux du chlorure cuivreux permettra souvent d'arriver à des résultats plus exacts que ceux que fournirait la méthode eudiométrique.

Pour doser l'acétylène, dans le gaz de l'éclairage, M. Blochmann (*Deut. Chem. Ges.*, VII, 274) fait passer un grand volume de gaz dans du chlorure cuivreux ammoniacal, lave le précipité complètement avec de l'ammoniaque étendue et tiède; le précipité est ensuite dissous dans l'acide nitrique, et la solution évaporée à sec laisse un résidu d'oxyde de cuivre que l'on pèse (1).

33. Allylène. C^6H^4. — Les propriétés de l'allylène sont analogues à celles de l'acétylène.

Il possède une odeur alliacée, brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. Il est assez soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool.

L'allylène est rapidement absorbé par le brome.

Le chlorure cuivreux ammoniacal agit sur ce gaz comme sur l'acétylène; l'allylénure cuivreux formé dans cette absorption est un précipité jaune. Lorsque le chlorure cuivreux est chargé de chlorhydrate d'ammoniaque (solution chlorhydrique de chlorure cuivreux neutralisée par l'ammoniaque), l'allylène est absorbé sans donner de précipité; l'allylénure cuivreux est en effet soluble dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure cuivreux dissous dans le chlorure de potassium, le chlorure cuivreux dissous dans le chlorhydrate d'ammoniaque, l'absorbent aussi.

L'allylène est beaucoup plus facilement soluble que l'acétylène dans l'acide sulfurique concentré; il existe, sous ce rapport, entre les deux gaz acétyléniques, la même différence qu'entre l'éthylène et le propylène, le second de ces deux gaz étant absorbé rapidement, le premier lentement et avec le concours de l'agitation.

En brûlant dans l'eudiomètre, l'allylène prend 4 fois son volume d'oxygène :

$$\underbrace{C^6H^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{16\,O}_{16\text{ vol.}} = \underbrace{6\,CO^2}_{12\text{ vol.}} + \underbrace{4\,HO}_{8\text{ vol.}}$$

Le volume de l'allylène brûlé est le tiers du volume de l'acide carbonique produit.

34. Crotonylène. C^8H^6. — Le crotonylène obtenu par l'action de l'éthylate de

(1) On a trouvé par ce procédé, dans 100 volumes d'un gaz d'éclairage, 0,063 et 0,064 volumes d'acétylène. La flamme d'un bec Bunsen brûlant du bas, donne un gaz contenant 0,80 p. 100 volumes d'acétylène.

soude sur le butylène monobromé, est un liquide bouillant vers 18° ou 20°; il est combustible avec flamme éclairante, se combine énergiquement au brome, et ne précipite pas le réactif cuivreux ammoniacal.

35. Ethylène. — L'éthylène est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme brillante, et ne dépose que peu de noir de fumée. Sa combustion incomplète donne naissance à des doses variables d'acétylène.

Il est un peu absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal : de là quelques difficultés pour le séparer de l'acétylène (voyez plus haut).

L'éthylène est absorbé par l'acide sulfurique bouilli, dès la température ordinaire, mais seulement avec une extrême lenteur et avec le concours d'une agitation très énergique (Berthelot) (1). Ce caractère le distingue très bien du propylène, son homologue supérieur, que l'acide sulfurique absorbe immédiatement. L'action de l'acide sulfurique sur l'éthylène est tout à fait insignifiante pendant le temps d'une mesure; on peut donc se servir de ce réactif en présence de l'éthylène, soit pour absorber d'autres gaz, soit pour dessécher, sans craindre aucune erreur sensible.

Le réactif le plus important de l'éthylène est le brome qui se combine avec lui pour donner du bibromure d'éthylène. Nous avons décrit plus haut le mode d'emploi de ce réactif (p. 57).

C'est généralement au moyen du brome qu'on dose l'éthylène. Parmi les autres carbures, le propylène, le butylène sont absorbés rapidement; mais on peut les éliminer d'avance par l'acide sulfurique; les carbures acétyléniques qui subissent aussi l'action du brome (l'acétylène souvent après un certain temps de contact), peuvent avoir été dosés d'avance par le réactif cuivreux.

Dans presque tous les cas, il sera possible de doser ainsi l'éthylène. Au besoin on peut faire la combustion eudiométrique :

$$\underbrace{C^4H^4}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{O^{12}}_{12\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{8\ \text{vol.}} + {}^4HO$$

La contraction est de moitié : l'éthylène est égal à la moitié du volume d'acide carbonique produit.

36. Propylène. C^6H^6. — Le propylène est un gaz incolore d'odeur alliacée, brûlant avec une flamme éclairante, un peu fuligineuse; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu. Il est absorbé rapidement par l'acide sulfurique bouilli, avec formation d'acide propylsulfurique $C^6H^6 . S^2O^6 . H^2O^2$. Le brome l'attaque aussi très promptement. Ces deux réactifs peuvent être employés pour le doser. Il est aussi un peu soluble dans le chlorure cuivreux ammoniacal.

Les agents oxydants (acide chromique, permanganate), le transforment en aldéhyde propionique, acide malonique, etc.

(1) Lorsque le volume de l'éthylène diminue rapidement au contact de l'acide sulfurique, c'est que le gaz contient de la vapeur d'éther, ce qui arrive fréquemment.

Il se combine à froid et assez vite avec l'acide iodhydrique gazeux, pour donner l'iodhydrate de propylène $C^8H^6.HI$, sous forme de gouttelettes huileuses. On peut réaliser cette réaction en abouchant par leurs ouvertures deux flacons, l'un de propylène, l'autre de gaz iodhydrique, et en maintenant les cols réunis par le moyen d'une bande en caoutchouc. (Berthelot).

Le propylène brûle dans l'eudiomètre, en présence de 4 vol. 1/2 d'oxygène, avec une explosion violente

$$\underbrace{C^6H^6}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{18\,O}_{18\ \text{vol.}} = \underbrace{6\,CO^2}_{12\ \text{vol.}} + 6\,HO$$

Le volume du gaz brûlé est donc le tiers du volume de l'acide carbonique produit.

37. Butylène. C^8H^8. — Il existe plusieurs butylènes : ce sont des gaz combustibles avec flamme fuligineuse, facilement liquéfiables : l'un est liquide jusqu'à — 5°, l'autre à — 6°, l'autre à + 3°. Ces corps se combinent avec le brome, et sont absorbés par l'acide sulfurique concentré. La combustion eudiométrique a lieu selon l'équation

$$\underbrace{C^8H^8}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{24\,O}_{24\ \text{vol.}} = \underbrace{8\,CO^2}_{16\ \text{vol.}} + 8\,HO$$

Le butylène produit donc en brûlant 4 fois son volume d'acide carbonique.

L'*amylène*, qu'on peut quelquefois rencontrer à l'état de vapeur dans des analyses de gaz, possède des propriétés analogues; il est comme les gaz précédents absorbé par le brome et par l'acide sulfurique.

38. Formène C^2H^4. — Le formène ou gaz des marais est incolore, légèrement odorant, très peu soluble dans l'eau (1/25 environ), plus soluble dans l'alcool 1/2 vol.).

Il brûle avec une flamme jaune peu éclairante, non fuligineuse. L'étincelle électrique le détruit avec production d'acétylène. C'est un gaz d'ailleurs extrêmement stable, et ses réactions analytiques sont presque toutes des réactions négatives; ainsi, il n'est absorbé notablement, ni par le brome, ni par l'acide sulfurique concentré, ni par le chlorure cuivreux acide ou amoniacal.

En raison de cette inaction vis-à-vis des principaux réactifs, le formène reste presque toujours comme résidu, avec l'hydrogène et l'azote, à la fin des analyses de gaz carbonés. Deux procédés permettent de le doser : la combustion eudiométrique, et l'absorption par l'alcool. Cette dernière méthode présente des difficultés, en raison de la faible solubilité du gaz; il convient de se servir d'alcool absolu bouilli et par suite privé d'air.

La combustion eudiométrique est en somme le meilleur moyen pour déterminer le formène; dans un mélange de gaz sur lequel on a épuisé l'action des divers réactifs absorbants, et qui par conséquent, ne renferme plus guère, en présence du formène, que de l'azote et de l'hydrogène, la combustion eudiométrique présente des garanties d'exactitude sérieuses. Si, au contraire, on fait tout d'abord l'analyse eudiométrique du mélange primitif, renfermant d'autres hydro-

carbures, on risque de n'obtenir, par la comparaison des équations eudiométriques, que des résultats fort incertains : la combustion dans l'oxygène est donc un bon moyen de dosage du formène, à la condition qu'on ait préalablement éliminé du mélange tout ce qui peut être séparé par les réactifs absorbants. Nous reviendrons sur ce point en traitant des méthodes eudiométriques (p. 129).

En brûlant dans l'oxygène, le gaz des marais prend 2 volumes d'oxygène. La contraction est de 2 et le volume de formène cherché est égal au volume de l acide carbonique formé.

$$\underbrace{C^2H^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{8O}_{8\text{ vol.}} = \underbrace{2CO^2}_{4\text{ vol.}} + 4HO$$

La proportion de formène contenue dans un mélange d'hydrogène et de formène est donné par les équations suivantes : soit x l'hydrogène, v le formène, m la contraction après l'étincelle, n l'acide carbonique : on a

$$\frac{3}{2}x + 2v = m$$

$$v = n$$

d'où

$$x = \frac{2m - 4n}{3}.$$

39. Hydrure d'éthylène. C^4H^6. (*Syn.* diméthyle, méthyle, éthane.) — L'hydrure d'éthylène est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, combustible avec une flamme blanche, insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool (1 vol. 1/2). Il n'est pas absorbable par le brome, ni par l'acide nitrique fumant, ni par l'acide sulfurique concentré, ni par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Le dosage de l'hydrure d'éthylène s'effectue dans les mêmes conditions que celui du formène, c'est-à-dire après l'absorption préalable des autres hydrocarbures par les réactifs convenables; on peut, soit absorber le gaz par l'alcool absolu bouilli, soit faire la combustion eudiométrique. Il exige pour brûler 3 1/2 fois son volume d'oxygène :

$$\underbrace{C^4H^6}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{14O}_{14\text{ vol.}} = \underbrace{4CO^2}_{8\text{ vol.}} + \underbrace{3H^2O^2}_{12\text{ vol.}}$$

40. Hydrure de propylène. C^6H^8. — Les propriétés de ce gaz rappellent de tout point celles du précédent. Il est seulement beaucoup plus soluble dans l'alcool qui en dissout 6 fois son volume; sa combustion eudiométrique a lieu selon les rapports de volumes suivants :

$$\underbrace{C^6H^8}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{20O}_{20\text{ vol}} = \underbrace{6CO^2}_{12\text{ vol.}} + \underbrace{8HO}_{16\text{ vol.}}$$

41. Hydrure de butylène. C^8H^{10}. (*Syn.* éthyle, diéthyle, butane, hydrure de butyle.) — Ce gaz rappelle les précédents par ses diverses propriétés; il se

liquéfie vers zéro; l'alcool en dissout 18 fois son volume. Le triméthylformène (Boutlerow) est un autre gaz de même formule, se liquéfiant vers —17°.

42. Vapeur de benzine. $C^{12}H^{6}$. — Bien que la benzine ne soit pas gazeuse à la température ordinaire, on peut cependant avoir à la doser à l'état de vapeur, dans certains mélanges pyrogénés, notamment dans le gaz de l'éclairage. La benzine est même un des éléments importants de ce mélange, qui lui doit une grande partie de son pouvoir éclairant. La présence de la benzine dans les mélanges pyrogénés s'explique aisément, puisque ce corps se rencontre en abondance parmi les produits de condensation, et que la tension de sa vapeur est assez considérable (60 millimètres à 15°, c'est-à-dire 9 centièmes du volume de l'air qui en serait saturé).

Pour doser cette vapeur dans le gaz de l'éclairage, on peut la transformer en nitrobenzine, en faisant barboter dans de l'acide nitrique fumant un volume connu et assez grand de gaz, 50 à 100 litres par exemple; on précipite par l'eau et on pèse la nitrobenzine. Les nombres ainsi trouvés sont un peu trop faibles en raison de la difficulté de condenser exactement les vapeurs qui s'échappent du liquide. (Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. X, p. 171).

On peut, d'après le même auteur recourir à un procédé plus prompt, et qui ne n'exige qu'un faible volume de gaz. Ce procédé consiste à doser la benzine par l'acide nitrique fumant, sur la cuve à eau, avec certaines précautions particulières :

On prend un flacon bouché à l'émeri de 15 à 20^{cc}, à large ouverture; on en jauge d'abord le volume, en le remplissant d'eau dans la cuve, et en déplaçant cette eau par de l'air; le flacon étant plein d'air, on y introduit un petit tube bouché à un bout, d'une capacité d'un centimètre cube environ et rempli d'eau; on place alors le bouchon dans le col du flacon, en tenant celui-ci bien vertical; le flacon se trouve ainsi rempli d'air dans les conditions mêmes où il se trouvera pendant le dosage. On retire le bouchon et on transvase l'air dans un tube gradué; en répétant plusieurs fois cette opération et en prenant la moyenne (les résultats des jaugeages partiels peuvent concorder à 1/10e de centimètre cube près), on obtient le volume du flacon bouché, avec son petit tube intérieur, et à la température de l'eau de la cuve.

On remplit alors le flacon de gaz d'éclairage, on verse de l'acide nitrique fumant dans le petit tube bouché, de manière à le remplir en entier, on l'introduit rapidement sous l'eau dans le petit flacon, et on bouche celui-ci. L'hydratation de l'acide n'a pas le temps de se faire, sinon à la surface, et l'acide ainsi introduit reste d'une concentration suffisante pour absorber la benzine. On agite quelques instants. Pour connaître le volume du gaz restant, il est nécessaire de retirer le bouchon rapidement, car l'augmentation de volume due à la tension de vapeur de l'acide fumant est souvent plus forte que la diminution due à l'absorption de la vapeur de benzine; aussi il est à craindre au moment de l'ouverture de laisser échapper quelques bulles, qui passent entre le col du flacon et le bouchon, si l'on ne retire pas ce dernier avec une dextérité suffisante. Pour éviter ce petit accident, il est bon d'entourer le col du flacon d'une courte bague coupée dans un gros tube de caoutchouc (fig. 73). Les bulles qui pourraient s'échapper se trouvent

retenues dans cette sorte d'entonnoir formé par la bague de caoutchouc; avec

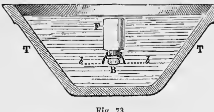


Fig. 73.

TT terrine servant de cuve à eau.
F flacon.
B son bouchon.
b b bague de caoutchouc.

de légères secousses, on les fait aisément rentrer dans le flacon; on introduit alors un fragment de potasse pour absorber la vapeur nitrique, et on transvase le résidu dans un tube où on le mesure. La diminution de volume représente la vapeur de benzine (et de tolnène); ce sont là les sculs corps notablement absorbés dans ces conditions. L'éthylène et l'acétylène résistent à l'action de l'acide nitrique, pourvu que leur dose ne soit pas supérieure à quelques centièmes.

43. Séparation des gaz pyrogénés. — La séparation des divers gaz pyrogénés présente, comme on a pu le voir d'après ce qui précède, diverses difficultés spéciales : les combustions eudiométriques ne permettent pas toujours d'arriver à des résultats précis, lorsqu'il s'agit de mélanges un peu complexes; d'autre part les réactifs absorbants sont peu nombreux et d'un emploi souvent délicat. Ces réactifs, dont l'emploi méthodique a été si bien étudié par M. Berthelot, sont le chlorure cuivreux ammoniacal, l'acide sulfurique, le brome, et quelquefois l'acide nitrique fumant. Le brome a remplacé exclusivement le chlore, souvent employé autrefois dans les analyses de ce genre; ce gaz se prête fort mal aux déterminations analytiques, soit par suite de la difficulté qu'on éprouve à le manier et à le mesurer, soit parce que ses réactions manquent de netteté en raison de l'action décomposante qu'il exerce sur l'eau en même temps que sur les carbures, ce qui peut donner naissance à de l'oxyde de carbone. Le brome n'a pas ces inconvénients et son emploi sur l'eau est relativement facile. D'autre part, l'acide sulfurique bouilli a remplacé l'acide sulfurique fumant, qu'on employait, il y a quelques années, et qui est notamment, le seul absorbant des carbures préconisé par Bunsen dans ses *Méthodes gazométriques;* l'acide sulfurique fumant présentait le grave inconvénient d'absorber un trop grand nombre de carbures différents, les mêmes que ceux absorbés par le brome; l'acide bouilli, au contraire, ainsi que nous l'avons dit, produit des actions plus ménagées, qui rendent faciles certaines séparations; c'est ainsi que l'éthylène et l'acétylène, sur lesquels il n'exerce qu'une action extrêmement lente, peuvent être dosés en présence de leurs homologues supérieurs. Ainsi l'emploi méthodique de ces trois réactifs (auxquels on adjoint dans certains cas l'acide nitrique fumant), permet de séparer tous les carbures autres que ceux de la série forménique. Pour ces derniers, on est obligé de recourir, soit à la dissolution dans l'alcool absolu, soit à la combustion eudiométrique.

Donnons maintenant, d'après M. Berthelot, un exemple de la marche à suivre dans des analyses de gaz pyrogénés, tels que le gaz d'éclairage.

On commence d'abord par séparer les quelques gaz accessoires qui se rencontrent généralement dans les mélanges de ce genre :

1° L'*ammoniaque* est absorbée par l'acide sulfurique étendu ; pour faire un dosage exact on fera passer un volume connu et assez grand, du gaz, à travers de l'acide sulfurique dont on déterminera le titre après l'expérience ;

2° et 3°. L'*acide carbonique* et l'*hydrogène sulfuré* sont absorbés, soit ensemble par la potasse, soit successivement par le sulfate de cuivre et la potasse ;

4° L'*oxygène* est alors évalué, s'il y a lieu, au moyen du pyrogallate de potasse ;

5° *La vapeur d'eau* est dosée sur le gaz primitif à l'aide d'un fragment de chlorure de calcium fondu ;

6° Enfin, dans certains cas, notamment dans l'analyse du gaz de l'éclairage, on rencontre de petites quantités de *sulfure de carbone* probablement accompagné d'*oxysulfure de carbone*; ces deux gaz sont très lentement absorbés par la potasse aqueuse. Mais on les sépare aisément au moyen de la potasse alcoolique, ou mieux d'un fragment de potasse solide trempée un instant dans l'alcool ; s'il reste de la vapeur d'alcool, on l'éliminera en laissant le gaz en contact avec un fragment de chlorure de calcium fondu.

Les composés accessoires étant séparés ou dosés, comme nous venons de le dire, on procède au dosage des carbures d'hydrogène.

I. — *Carbures éthyléniques et acétyléniques renfermant plus de quatre équivalents de carbone.*

Le gaz sec privé des différents composés précités, est soumis sur le mercure à l'action de l'acide sulfurique bouilli (environ 1/20ᵉ du volume du gaz); ce qui absorbe ou condense les carbures éthyléniques et acétyléniques. Ceux qui renferment plus de quatre équivalents de carbone, c'est-à-dire le propylène C^6H^6, l'allylène C^6H^4, le butylène C^8H^8 et les vapeurs de crotonylène C^8H^6, de diacétylène C^8H^2, d'amylène $C^{10}H^{10}$, de valérylène $C^{10}H^8$, d'hexylène $C^{12}H^{12}$ sont immédiatement séparés ; on agite quelques instants et on mesure la diminution de volume, puis on vérifie, sur le gaz transvasé dans une autre éprouvette, s'il ne s'est pas formé d'acide sulfureux ; s'il est nécessaire, on absorbe ce dernier au moyen d'un fragment de potasse humide.

Si l'on veut connaître la composition moyenne des gaz absorbés par l'acide sulfurique bouilli, il faut procéder à la combustion eudiométrique du mélange gazeux avant et après cette réaction ; la différence entre les deux systèmes d'équations eudiométriques donne la composition du gaz absorbé.

Mais s'il s'agit de déterminer la composition qualitative d'un pareil mélange, la question devient beaucoup plus délicate ; il est alors nécessaire d'étudier des masses considérables de gaz et de mettre en œuvre divers systèmes d'épreuves analogues à celles que M. Berthelot a décrites dans ses mémoires sur la synthèse des carbures d'hydrogène (*Ann. de Chimie et de Physique* (3), t. LIII, p. 161) et sur le gaz de l'éclairage (Même recueil (5), t. X, p. 178).

II. — *Éthylène et acétylène.*

Le gaz, additionné de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique bouilli, est introduit dans un petit flacon sec. On agite alors le flacon, en présence d'un peu de mercure, d'une manière incessante et énergique pendant un temps assez long, une demi-heure à trois quarts d'heure. L'éthylène et l'acétylène ont alors disparu ; on mesure le résidu.

Par une épreuve préalable on peut vérifier l'existence de l'acétylène et en évaluer la proportion au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal. Comme contrôle on peut faire l'analyse par combustion avant et après l'absorption des deux gaz ci-dessus et retrancher le second système d'équations eudiométriques du premier.

III. — *Benzine.*

On transporte alors le gaz sur l'eau ; on le mesure et on y dose la benzine au moyen de l'acide sulfurique fumant, comme nous l'avons dit page 105.

On peut contrôler ces divers essais en faisant agir le brome sur un échantillon du gaz ; l'absorption produite doit être égale à la somme des absorptions observées séparément pour les carbures éthyléniques, pour les carbures acétyléniques (1), pour la benzine, pour le sulfure de carbone. Le gaz sur lequel on fait cet essai doit être privé d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré.

IV. — *Oxyde de carbone.*

On traite le résidu final par le chlorure cuivreux acide à deux reprises différentes, en employant chaque fois un volume de réactif égal à la moitié du volume de gaz ; on élimine ainsi l'oxyde de carbone et on mesure la diminution de volume après avoir privé le résidu gazeux de la vapeur chlorhydrique qu'il peut contenir, au moyen de la potasse solide.

V. — *Carbures forméniques et hydrogène.*

Le résidu contient les carbures forméniques et l'hydrogène ; on en fait la combustion eudiométrique, ce qui ne donne que les rapports des deux éléments C et H dans le mélange. S'il faut distinguer divers carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, il est nécessaire de recourir à l'emploi méthodique des dissolvants. Mais une pareille analyse présente de grandes difficultés et ne peut être tentée que si l'on opère sur des volumes assez considérables.

Il a été question dans ce qui précède de la séparation de diverses vapeurs facilement liquéfiables ; il est important de remarquer que, pour le succès de pareilles analyses, le mélange gazeux ne doit être saturé par aucune de ces vapeurs, ni capable de le devenir par suite des diminutions de volume que pro-

(1) Rappelons que l'absorption de la vapeur de benzine et celle de l'acétylène ne sont pas nstantanées.

duisent les réactifs absorbants. Il est évident que s'il en était ainsi, l'action de ces réactifs absorbants pourrait déterminer, à un moment donné, la condensation partielle de telle ou telle de ces vapeurs, ce qui fausserait les résultats.

44. Cyanogène. C^2Az. — Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur piquante rappelant les amandes amères, irritant vivement les yeux et les muqueuses nasales. Il est décomposé, par l'étincelle électrique, en azote et charbon; cette décomposition s'arrête bientôt par suite du dépôt entre les électrodes d'un fil de charbon tubulaire, à l'intérieur duquel passe l'étincelle; si l'on détermine la rupture de ce fil de charbon, la décomposition continue.

Le cyanogène brûle avec une flamme rouge très caractéristique; sa combustion, en présence de deux volumes d'oxygène, produit deux volumes d'acide carbonique et un volume d'azote. Le volume ne change donc pas.

$$\underbrace{C^2Az}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{4O}_{4\text{ vol.}} = \underbrace{Az}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{2CO^2}_{4\text{ vol.}}$$

Mais cette combustion est, en général, compliquée par la formation de produits oxygénés de l'azote.

Le cyanogène est soluble dans l'eau; à 20° un volume d'eau dissout environ quatre volumes et demi de cyanogène; cette solution s'altère peu à peu en donnant une série de produits complexes. L'éther dissout aussi le cyanogène. L'alcool en absorbe vingt-trois fois son volume.

Il est absorbé par les alcalis; l'ammoniaque gazeuse se combine lentement avec lui, en donnant une combinaison solide.

On dose le cyanogène en l'absorbant au moyen d'un morceau de potasse. La combustion eudiométrique ne fournit pas de résultats précis.

45. Acide cyanhydrique. C^2AzH. — L'acide cyanhydrique qui bout à + 26°, peut cependant être quelquefois manié à l'état gazeux. Il possède une forte odeur d'amandes amères, un peu différente de celle du cyanogène; il brûle avec une flamme blanche bordée de pourpre, en produisant de l'acide carbonique, de l'eau, de l'azote. L'étincelle électrique le détruit en acétylène et azote; mais cette décomposition est limitée par l'action inverse, car on sait que l'étincelle détermine la formation d'acide cyanhydrique dans un mélange d'azote et d'acétylène.

L'acide cyanhydrique est très soluble dans l'eau. Il est absorbé par les alcalis, et par divers oxydes métalliques (oxyde de mercure).

Le cyanogène est souvent mêlé d'acide cyanhydrique (1); la séparation de ces deux gaz est assez difficile; on peut cependant conseiller l'emploi de l'oxyde de mercure, qui laisse le cyanogène inaltéré.

46. Chlorure de cyanogène. CyCl. — Le chlorure de cyanogène bout vers + 15°. Sa densité est 2,124. Il a une odeur très irritante provoquant la toux et les larmes. Il n'est pas combustible (2). Les alcalis l'absorbent; il se combine avec le gaz ammoniac (cyanamide et chlorhydrate d'ammoniaque).

(1) Lorsqu'il a été préparé avec du cyanure de mercure mal desséché.

(2) Cependant Gay-Lussac a pu déterminer sa composition, par les procédés eudiométriques, en opérant la combustion en présence de l'oxygène mêlé d'un excès de gaz tonnant.

L'eau en dissout 25 volumes vers 20°, l'éther 50 volumes, l'alcool 100 volumes.

47. Chlorure de méthyle. C^2H^3Cl. — Le chlorure de méthyle, ou éther méthylchlorhydrique, est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, peu soluble dans l'eau (4 vol.), plus soluble dans l'alcool (35 vol.) Il brûle avec une flamme fuligineuse, bordée de vert; ce caractère de la flamme s'applique, en général, aux composés organiques chlorés. La combustion donne naissance à de l'eau, à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide carbonique :

$$C^2H^3Cl + 6O = 2CO^2 + HCl + 2HO$$

Le meilleur moyen pour constater la présence du chlore (ou du brome) dans un gaz carboné, consiste à le faire brûler, et à verser ensuite dans l'éprouvette du nitrate d'argent acide; si le gaz contenait du chlore, il se produira un précipité blanc insoluble dans l'acide nitrique. Il peut arriver quelquefois qu'on obtienne un précipité blanc avec un gaz non chloré ni bromé; ce précipité résulte de la formation d'acétylène pendant la combustion incomplète du gaz carboné, et n'est autre chose que de l'acétylure d'argent. On peut d'autant mieux confondre ce précipité avec le chlorure d'argent, qu'il est assez difficilement soluble dans l'acide nitrique. Pour éviter sa formation, il convient d'ajouter d'avance au nitrate d'argent une forte proportion d'acide nitrique (Berthelot). Le nitrate d'argent n'a aucune action sur le chlorure de méthyle lui-même.

48. Bromure de méthyle C^2H^3Br. — Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bout vers 13°.

49. Fluorure de méthyle C^2H^3F. — La fluorure de méthyle est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau, d'une odeur éthérée agréable.

50. Oxyde de méthyle $C^4H^6O^2$. — L'oxyde de méthyle est incolore, d'une odeur éthérée, soluble dans l'eau (37 volumes): Il se dissout aussi abondamment dans l'alcool ordinaire, dans l'alcool méthylique, dans l'acide sulfurique. Il brûle avec une flamme pâle analogue à celle de l'alcool, sa combustion dans l'eudiomètre a lieu suivant les rapports de volumes suivants :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{O^{12}}_{12\text{ vol.}} = \underbrace{4CO^2}_{8\text{ vol.}} + 6HO$$

Pour le doser on se servira soit de la combustion eudiométrique, soit de la dissolution dans l'eau, ou l'alcool, ou l'acide sulfurique.

51. Méthylamine. C^2H^5Az. — La méthylamine possède une odeur ammoniacale rappelant aussi celle du poisson pourri ; c'est de tous les gaz le plus soluble dans l'eau : à 12°,5, celle-ci en dissout 1150 fois son volume ; à 25°, 950 fois son volume. Elle possède une réaction alcaline aussi énergique que celle du gaz ammoniac ; comme celui-ci, elle répand des fumées blanches en présence de l'acide chlorhydrique ; elle se combine avec ce dernier gaz à volumes égaux. Sous l'action de la chaleur, elle produit de l'acide cyanhydrique et du cyanhy-

drate d'ammoniaque; elle s'enflamme aisément au contact de l'air, brûle avec une flamme jaunâtre ; cette réaction la distingue de l'ammoniaque qui, comme on le sait, ne brûle que dans l'oxygène et seulement lorsqu'on prend des précautions spéciales ; la combustion eudiométrique de la méthylamine donne naissance à de l'eau, à de l'acide carbonique et à de l'azote ($C^2H^5Az + 9O = 2CO^2 + 5HO$). Cependant cette combustion s'effectue rarement d'une manière complète, et on obtient simultanément du cyanogène et de l'acide cyanhydrique ; au point de vue analytique, la combustion dans l'eudiomètre n'est donc pas à recommander.

Sous l'influence du froid et de la pression la méthylamine se condense en un liquide mobile. A l'état dissous, elle présente des réactions analogues à celles de l'ammoniaque ; c'est ainsi qu'elle précipite la plupart des solutions métalliques ; par exemple les sels de cuivre, de zinc, sont précipités et redissous par un excès de réactifs : quelques différences toutefois sont à noter; ainsi le précipité obtenu avec les sels de cadmium n'est pas redissous par un excès de méthylamine, comme il le serait par un excès d'ammoniaque.

Pour doser la méthylamine dans un mélange gazeux, on met à profit sa solubilité dans l'eau. La séparation de l'ammoniaque, en présence de la méthylamine et des autres ammoniaques composées, offre de grandes difficultés qui ne peuvent guère être tranchées que si l'on a à sa disposition une grande quantité du mélange. (Transformation du mélange alcalin en chlorhydrate, dissolution dans l'alcool absolu qui sépare le chlorhydrate d'ammoniaque insoluble, séparation des bases à l'état libre, par la potasse; transformation en amides oxaliques, sous l'influence de l'éther oxalique ; la méthylamine donne ainsi la méthylamide oxalique, peu soluble ; la diméthylamine donne l'éther de l'acide diméthyloxalique, soluble dans l'eau et bouillant vers 240° ; la triméthylamine n'est pas attaquée.)

La *diméthylamine* C^4H^7Az possède à peu près les mêmes propriétés que le corps précédent ; elle est moins volatile et bout vers + 8°. Elle est combustible, très alcaline, très soluble, etc.

La *triméthylamine* C^6H^9Az bout à + 9°.

A côté des trois gaz alcalins ci-dessus, se place l'*éthylamine* C^6H^9Az douée de propriétés analogues, et bouillant à + 18°,5 ; cette base est, comme les précédentes, inflammable et très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle agit comme l'ammoniaque sur les solutions métalliques ; le précipité obtenu avec les sels de nickel n'est pas redissous par un excès ; l'alumine est précipitée, et soluble dans un excès de réactif, contrairement à ce qui arrive avec l'ammoniaque.

52. Méthylphosphine. C^2H^5P. — La méthylphosphine est un gaz facilement liquéfiable, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; elle possède une odeur très désagréable ; elle entre en combinaison avec les acides forts : l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique sont sans action sur elle.

53. Bore-méthyle. C^6H^9B. — Le bore-méthyle est un gaz liquéfiable à + 10°, sous la pression de trois atmosphères ; il s'enflamme spontanément au contact de l'air, et brûle avec une flamme brillante et très fuligineuse ; il s'en-

flamme également dans le chlore. Avec le gaz ammoniac il fournit une combinaison solide et cristalline ; il s'unit également avec les autres alcalis, potasse, soude, chaux, baryte.

54. Éthylène chloré. C^4H^3Cl. — Ce gaz se léquéfie vers — 18°. Il brûle avec une flamme bordée de vert. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il est doué d'une odeur alliacée.

CHAPITRE IV

MARCHE A SUIVRE POUR RECONNAITRE LA NATURE D'UN GAZ ISOLÉ

En général, on ne trouve aucune difficulté à reconnaître la nature d'un gaz isolé. Nous allons résumer les principales réactions à employer dans une recherche rapide de ce genre.

I. On observe l'odeur du gaz, en laissant sortir une bulle hors de l'éprouvette sur la cuve à mercure. Une vingtaine de gaz peuvent être reconnus presque sûrement à leur odeur, par un opérateur un peu exercé.

II. On transporte sur une petite cuve un échantillon du gaz (quelques centimètres cubes), et on y fait passer une série d'étincelles électriques en opérant comme il est dit page 97. On note si le volume augmente (il augmente toujours au début, à cause de l'échauffement dû à l'étincelle) : on voit s'il se forme un gaz coloré (comp. de l'azote), s'il se dépose du charbon ou tout autre métalloïde. L'aspect du dépôt donne de très utiles renseignements (phosphore, arsenic, soufre, sélénium, silicium, carbone, etc.). Dans l'examen d'un gaz isolé, on pourra le plus souvent négliger cette épreuve de l'étincelle électrique : elle sera fort utile, au contraire, dans l'étude d'un mélange complexe, et mettra l'opérateur sur la trace des gaz à chercher ou à doser.

III. On essaie, dans une petite éprouvette, si le gaz est combustible ou non. On fait cette expérience en approchant l'éprouvette, tenue dans la main et bouchée avec le pouce, d'une très petite flamme (allumette ou bec de gaz), donnant peu de lumière : certaines flammes sont très peu visibles, lorsque la lumière ambiante est trop vive (hydrogène) : Il sera donc bon de faire cet essai dans un endroit un peu obscur; on notera si le gaz est combustible ou incombustible : dans ce dernier cas, on plongera l'allumette encore rouge dans le gaz, et on verra si la combustion est activée ou arrêtée.

A. Le gaz est incombustible.

On y introduit un peu d'eau (quelques gouttes), puis un fragment de potasse.

a. Il ne se produit pas d'absorption notable.

a_1. Le gaz ravive la combustion d'une allumette presque éteinte.	**Oxygène (ou ozône) et protoxyde d'azote.**
1. Le gaz est sans odeur, absorbé par le pyrogallate de potasse, par l'hydrosulfite de soude.	**Oxygène.**
2. Le gaz a une odeur spéciale, les mêmes réactions que l'oxygène ; de plus il attaque le mercure, il jaunit la solution d'iodure de potassium, etc.	**Ozône.**
3. Le gaz est sans odeur, insoluble dans le pyrogallate de potasse, un peu soluble dans l'alcool absolu. .	**Protoxyde d'azote.**
a_2. Le gaz n'entretient pas la combustion.	**Bioxyde d'azote ou Azote.**
1. Il est absorbé par le sulfate ferreux ; il s'oxyde à l'air en donnant des vapeurs nitreuses.	**Bioxyde d'azote.**
2. Il n'a pas de caractères positifs (1).	**Azote.**

b. Il se produit une absorption. On observe si cette absorption est rapide, si elle a lieu immédiatement avec l'eau seule (ce qui fait soupçonner : ammoniaque, acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorures de bore, de silicium), ou si elle ne se produit qu'après l'addition de la potasse.

b_1. Gaz colorés jaunes, attaquant le mercure.	
1. Odeur. Couleur jaune verdâtre.	**Chlore.**
Gaz explosifs (se rencontrant rarement).	ClO, ClO^2 et ClO^3.
2. Jaune, soluble dans l'eau, liquéfiable à + 20°. . .	**Acide hypochloreux.**
3. Jaune, un peu soluble.	**Acide chloreux.**
4. Jaune verdâtre. Liq. à + 9°.	**Acide hypochlorique.**
b_2. Gaz rouge.	
Absorbé par le sulfate ferreux : absorbé par l'eau, qui le transforme en bioxyde d'azote, lequel régénère lui-même de la vapeur nitreuse au contact de l'air.	**Acide hypoazotique.**
b_3. Gaz incolores, ne fumant pas à l'air.	AzH^3, SO^2, CO^2, $COCl$, $CyCl$.
1. Odeur. Bleuit le papier rouge de tournesol. Fumées blanches en présence de l'acide chlorhydrique. . .	**Ammoniaque (2).**
2. Odeur. Absorbé par le bioxyde de plomb. Réaction acide. Soluble dans l'eau.	**Acide sulfureux.**
3. Soluble dans son volume d'eau. Précipite l'eau de chaux ; ce précipité est dissous par un excès de gaz.	**Acide carbonique.**
4. Odeur suffocante. Soluble dans la benzine. Lentement décomposé par l'eau (vérifier dans cette eau la présence du chlore, avec le nitrate d'argent). .	**Oxychlorure de carbone.**
5. Odeur irritante, très caractéristique. Liquéfiable à + 15°. Lentement décomposé par l'eau.	**Chlorure de cyanogène.**

(1) Cependant on peut, comme nous l'avons dit (p. 75), caractériser l'azote par sa transformation en vapeur nitreuse, au contact de l'oxygène, sous l'influence de l'étincelle ; ou par sa transformation en acide cyanhydrique, en présence de l'acétylène et sous l'influence de l'étincelle.

(2) L'ammoniaque est combustible, mais difficilement. On devinera facilement la présence du gaz ammoniac ou d'une ammoniaque composée, si, la dissolution s'étant produite rapidement dans l'eau, on voit le gaz dissous se redégager par l'addition d'un excès de potasse.

b_4. Gaz incolores et fumant à l'air, très acides et très solubles, donnant des fumées blanches avec l'ammoniaque.	HCl, HBr, HI, HF, BF^3 SiF^4.
1. Attaque le mercure immédiatement. Décomposé par le chlore, avec dépôt d'iode ou de chlorure d'iode.	**Acide iodhydrique.**
2. Attaque le mercure lentement. Décomposé par le chlore, avec formation de vapeurs rouges de brome.	**Acide bromhydrique.**
3. N'attaque pas le mercure. Non décomposé par le chlore.	**Acide chlorhydrique.**
4. Attaque le verre.	**Acide fluorhydrique.**
5. Absorbé par l'eau avec production de silice gélatineuse.	**Fluorure de silicium.**
6. Répand à l'air des fumées extrêmement épaisses. Carbonise une feuille de papier. Absorbé par l'essence de térébenthine.	**Fluorure de bore.**

B. Le gaz est combustible.

On observe : 1° la couleur de flamme; 2° s'il se forme des fumées blanches, ou un dépôt solide sur les parois de l'éprouvette ; 3° s'il s'est condensé de l'eau sur l'éprouvette, et si cette eau a une réaction au papier de tournesol; 4° s'il s'est formé de l'acide carbonique. Ces différentes observations donnent des indications préliminaires très utiles qui se résument ainsi.

Flamme bleue, presque invisible. Production d'eau neutre au tournesol.	**Hydrogène.**
— bleu clair, sans production d'eau, avec production d'acide carbonique.	**Oxyde de carbone.**
— bleue, avec dépôt de soufre, ou formation d'acide sulfureux.	**Hydrogène sulfuré, Oxysulfure de carbone, Vapeur de sulfure de carbone.**
— rougeâtre, avec dépôt de sélénium brun.	**Hydrogène sélénié.**
— rouge vif, avec production d'acide carbonique.	**Cyanogène.**
— jaune brillant, avec production d'acide phosphorique, ou dépôt jaune ou rougeâtre Inflammation souvent spontanée.	**Hydrog. phosphoré.**
— blanc bleuâtre, avec dépôt blanc d'acide arsénieux ou dépôt brun d'arsenic.	**Hydrogène arsénié.**
— rougeâtre, avec dépôt blanc de silice, ou dépôt brun de silicium. Inflammation souvent spontanée.	**Hydrogène silicié.**
— jaune plus ou moins brillante avec formation d'eau et d'acide carbonique. (La couleur plus ou moins brillante de la flamme pourra donner quelques indications très vagues.)	**Gaz carbonés.**

Après ces constatations préliminaires, on introduit dans le gaz quelques gouttes d'eau, puis un fragment de potasse. On observe si l'absorption se produit immédiatement au contact de l'eau, ou seulement après l'addition de potasse : il peut se faire aussi que l'addition de potasse redégage le gaz dissous par l'eau seule.

c. Il se produit une absorption.

c_1. Le gaz s'est dissout immédiatement dans l'eau : l'addition d'un excès de potasse peut avoir dégagé le gaz dissous. Le gaz et sa solution possèdent une odeur de marée, une réactiou fortement alcaline, répandent des fumées blanches en présence de l'acide chlorhydrique, précipitent le chlorure de platine.	**Méthylamine et autres gaz alcalins.** (La distinction de ces divers gaz exige des opérations multiples, faites sur une grande quantité de matière.)
c_2. Le gaz se dissout dans l'eau (moins rapidement que le précédent), contient du carbone et de l'hydrogène. Soluble dans l'alcool et l'éther. Odeur éthérée	**Éther méthylique.**

c_3. Le gaz se dissout lentement dans l'eau; rapidement après l'addition de potasse.

1. Combustible avec flamme bleue, et production d'acide sulfureux et soufre. Odeur. Précipite en diverses couleurs les solutions métalliques.	**Hydrogène sulfuré.**
2. Combustible avec production de sélénium brun. Odeur.	**Hydrogène sélénié.**
3. Combustible avec production de tellure.	**Hydrogène telluré.**
4. Combustible avec flamme pourpre caractéristique, saus production d'eau. Odeur..	**Cyanogène.**

d. Il ne se produit pas d'absorption par l'eau, ni par la potasse.

d_1. Au lieu d'être absorbé, le gaz quadruple de volume lorsqu'on ajoute de la potasse. Il est quelquefois spontanément inflammable. Brûle avec dépôt de silice et de silicium brun.	**Hydrogène silicié.**
d_2. Produit par sa combustion de l'acide carbonique, et pas d'eau. Brûle avec flamme bleue. Absorbé par le chlorure cuivreux acide.	**Oxyde de carbone.**
d_3. Produit par sa combustion de l'eau (neutre au tournesol), et pas d'acide carbonique. Brûle avec flamme bleue presque invisible	**Hydrogène.**

d_4. Gaz produisant par la combustion de l'eau (acide au tournesol) et des dépôts solides : précipitent en noir le sulfate de cuivre.

1. Odeur. Absorbé par le chlorure cuivreux acide. Souvent spontanément inflammable. Produit en brûlant de l'acide phosphorique et du phosphore rouge. . .	**Hydrog. phosphoré.**
2. Odeur alliacée. Absorbé par le chlorure cuivreux acide (avec précipité noir). Produit par sa combustion de l'acide arsénieux ou de l'arsenic brun.	**Hydrogène arsénié.**

d_5. Gaz produisant par la combustion de l'eau et de l'acide carbonique. Quelquefois aussi un dépôt de charbon. Donnant de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle électrique (constater cet acétylène par le chlorure cuivreux ammoniacal). . . .Gaz carbonés.

1. Non absorbés par l'acide sulfurique bouilli, ni par le brome, ni par le chlorure cuivreux ammoniacal. Plus ou moins solubles dans l'alcool absolu. .	**Carbures forméniques.** (Formène, hydrure d'éthylène, hydrure de propylène, etc. Distinguer ces divers carbures par la combustion eudiométrique.)

2. Combustibles avec flammes éclairantes. Non absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal. Absorbés par le brome.

2_1. Très difficilement absorbés par l'acide sulfurique bouilli.	**Éthylène.**
2_2. Facilement absorbé par l'acide sulfurique bouilli.	**Propylène, Butylène.**

3. Absorbés plus ou moins rapidement par le brome; absorbés avec précipité par le chlorure cuivreux ammoniacal. Combustibles avec flamme fuligineuse.

3_1. Précipité par Cu^2Cl amm., en rouge. . . . . . **Acétylène.**

3_2. Précipité par Cu^2Cl ammon., jaune . . . . . . **Allylène.**

4. Gaz combustibles, renfermant du chlore ou du fluor (vérifier par nitrate d'argent, après combustion), brûlant avec flamme bordée de vert. . . . . **Chlorure de méthyle. Chlorure d'éthyle. Fluorure d'éthyle.**

ANALYSE DES MÉLANGES

D'après le tableau qui précède, on voit qu'il est généralement très facile de reconnaître la nature d'un gaz isolé : Pour beaucoup de ces gaz, l'expérience est terminée en un instant; un seul caractère, l'odeur par exemple ou la combustibilité, met l'opérateur sur la voie, et le conduit du premier coup à essayer les réactions caractéristiques du gaz qu'il soupçonne.

La recherche, même qualitative d'un mélange de plusieurs gaz, présente souvent, au contraire, des difficultés beaucoup plus grandes et quelquefois insurmontables. Il est à peu près impossible de dresser un tableau indiquant la marche à suivre dans l'analyse qualitative ou quantitative d'un mélange gazeux quelconque : Les expériences nécessaires n'ont pas été faites. Aussi bien, un pareil tableau ne présenterait qu'un intérêt restreint. En effet, les mélanges gazeux qu'on peut avoir à analyser, ne sont pas des mélanges quelconques : j'entends par là, que d'après la nature de ces mélanges, le lieu où ils ont été recueillis, les circonstances chimiques où ils se sont produits, on a toujours des indications assez précises sur leur composition probable, et l'on sait d'avance quels sont les gaz qu'il est utile d'y chercher. Certains essais préliminaires permettent d'ailleurs de voir immédiatement si telle ou telle catégorie de gaz existe ou n'existe pas dans le mélange : Dans la majeure partie des cas, le problème, en apparence le plus compliqué, se simplifie rapidement. Sans donc avoir la prétention d'établir ici une marche dichotomique générale, nous allons indiquer les diverses opérations auxquelles on a recours pour trouver la nature d'un mélange gazeux et en même temps sa composition quantitative; ainsi que nous l'avons déjà dit, la recherche qualitative d'un mélange gazeux, exigeant le plus souvent des expériences de mesure, il n'y a pas lieu de séparer les procédés de recherche des procédés de dosage, ainsi qu'on le fait pour les autres méthodes d'analyse.

1. Gaz incompatibles. — Certains gaz ne peuvent coexister dans un même mélange, parce qu'ils réagissent chimiquement les uns sur les autres. La présence d'un gaz donné étant constatée dans un mélange, il devient inutile de rechercher dans ce mélange les divers autres gaz qui réagissent sur le premier. Le tableau suivant, dans lequel on a mis en regard de chaque gaz les noms de ceux avec lesquels il est incompatible, est donc utile à consulter pour simplifier les analyses.

Dans ce tableau, le signe — placé au-dessous du symbole d'un gaz signifie que le gaz de la première colonne est incompatible avec le gaz souligné lorsque

celui-ci est humide. Le double signe = indique l'incompatibilité sous l'influence de la lumière.

TABLEAU DES GAZ INCOMPATIBLES.

Hydrogène.	Incompatible avec Cl, ClO, ClO^3, ClO^4.
Oxygène (ordinaire). . . .	AzO^2, HS, HSe, HTe, HI et généralement PH^3 et SiH^4.
Azote.	Compatible avec tous les gaz.
Chlore.	CO, et tous les gaz hydrogénés, à l'exception de HCl.
Acide chlorhydrique. . . .	ClO, ClO^3, ClO^4, AzH^3, C^2H^5Az, et autres gaz alcalins.
Acide bromhydrique. . . .	Cl, ClO, ClO^3, ClO^4, AzH^3, PH^3, C^2H^5Az, et autres gaz alcalins.
Acide iodhydrique.	Cl, vap. de Br, ClO, ClO^3, ClO^4, AzH^3, PH^3, C^2H^5Az, etc.
Hydrogène sulfuré. . . . . Hydrogène sélénié. . . . . Hydrogène telluré.	Cl, ClO, ClO^3, ClO^4, C^2Az, SO^2, AzH^3, C^2H^5Az.
Ammoniaque.	HCl, HBr, HI, HS, HSe, HTe, Cl, ClO, ClO^3, ClO^4.
Hydrogène phosphoré. . .	HBr, HI, Cl, ClO, ClO^3, ClO^4, et généralement O.
Hydrogène arsénié. . . . . Hydrogène antimonié. . .	O, Cl, ClO, ClO^3, ClO^4.
Hydrogène silicié.	Cl, ClO, ClO^3, ClO^4, et généralement O.
Protoxyde d'azote.	Compatible avec tous les gaz.
Bioxyde d'azote.	O, Cl.
Acide hypoazotique. . . .	AzH^3, C^2H^5Az, etc.
Acide sulfureux.	PH^3, AzH^3, C^2H^5Az, Cl, ClO, ClO^3, ClO^4, HS, HTe, HSe.
Oxyde de carbone.	Cl, ClO, ClO^3, ClO^4.
Acide carbonique.	AzH^3, C^2H^5Az.
Acide hypochloreux. . . . Acide chloreux. . . . . . . Acide hypochlorique. . . .	L'hydrogène humide, tous les gaz hydrogénés.
Oxysulfure de carbone. . .	AzH^3, C^2H^5Az.
Fluorure de bore. . . . . Fluorure de silicium. . . .	AzH^3, C^2H^5Az.
Cyanogène.	Cl, ClO, ClO^3, ClO^4, HI, HS, HSe, AzH^3, C^2H^5Az.
Gaz carbonés.	Cl, ClO, ClO^3, ClO^4.
Ammoniaques composées. .	CO^2, HS, SO^2, HCl, HBr, HI, SiF^4, Cl, ClO, etc. (1).

11. Après avoir noté l'odeur et la couleur du gaz, on essaiera d'abord si le mélange est combustible; on observera la couleur de la flamme, la nature des dépôts sur les parois de l'éprouvette; on verra s'il se forme de l'acide carbonique et de l'eau, et si cette eau a une réaction au tournesol. Cette épreuve donnera souvent des renseignements fort utiles. Il peut arriver qu'un gaz combustible, en présence d'une quantité notable de gaz inerte, ne brûle pas, et, par suite, de l'incombustibilité d'un mélange, il ne faut pas déduire qu'il n'y existe pas de gaz combustible.

Si le mélange est incombustible, on y introduit une allumette en ignition, et on voit si la combustion est avivée, ce qui fait présumer la présence de l'oxygène ou du protoxyde d'azote.

(1) Observons que ce tableau est sans doute bien incomplet. Il s'en faut, croyons-nous, qu'on ait étudié toutes les réactions possibles des gaz, pris deux à deux.

III. On soumettra ensuite une fraction du gaz à l'action d'une série d'étincelles électriques. Cette épreuve ne pourra se faire que si l'on a constaté, par l'essai précédent, que le mélange étudié n'est pas un mélange explosif.

Donnons ici quelques détails sur la disposition à employer pour faire passer l'étincelle dans un gaz.

On s'est longtemps servi pour cet usage d'éprouvettes ou tubes bouchés, portant vers leur sommet deux bouts de fils de platine, scellés dans le verre l'un en face de l'autre et laissant entre eux un espace de un ou deux millimètres (fig. 74). Cette disposition présente divers inconvénients. D'abord ces instruments, plus ou moins coûteux, sont fragiles ; une étincelle un peu forte suffit pour briser les soudures; en outre, il n'est pas possible de faire varier la grandeur de l'étincelle, et le trajet que parcourt celle-ci est extrêmement court, ce qui rend les réactions beaucoup trop longues. De tels appareils seront cependant utiles pour faire passer l'étincelle dans des gaz attaquant le mercure; dans ce cas, on étirera le tube, on le remplira par déplacement, et on le scellera ensuite à la lampe comme le montre la figure 74.



Fig. 74.

Le dispositif imaginé par M. Berthelot est extrêmement simple et ne nécessite l'emploi d'aucun appareil spécial. On introduit le gaz, mesuré d'avance s'il y a lieu, dans une éprouvette ordinaire qui ne doit être remplie qu'à moitié environ, afin que le gaz ait l'espace nécessaire pour se dilater; 30 centimètres cubes de gaz suffisent amplement, en général, mais on peut faire l'expérience avec des quantités beaucoup moindres. De la cuve à mercure, on transporte cette éprouvette sur une petite cuve portative de porcelaine. Puis on introduit dans l'éprouvette deux tubes de verre, ouverts aux deux bouts et offrant à peu près les courbures indiquées par la figure 75; il faut avoir d'avance un assortiment de ces tubes de différentes longueurs. Enfin on fixe solidement le haut de l'éprouvette avec la pince d'un support de fer; puis on fait passer à travers chaque tube un fil de platine un peu gros, de manière que l'extrémité de chaque fil vienne sortir dans l'intérieur de l'éprouvette. Les deux autres extrémités des fils sont alors reliés aux deux pôles de la bobine de Ruhmkorff.

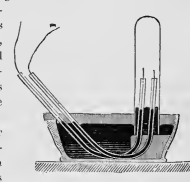


Fig. 75.

Cette disposition permet de faire varier dans de larges limites la grandeur de l'étincelle, puisqu'il suffit de changer à volonté la distance entre les extrémités des deux tubes mobiles et des fils qu'ils isolent : avec deux à trois centimètres d'étincelles, la bobine étant munie d'un condensateur, on obtient en général des effets très rapides. La mobilité de ces deux tubes permet en outre de les agiter fréquemment, s'il y a lieu, pour briser les chapelets de matières

solides qui se forment quelquefois sur le trajet de l'étincelle, dans la décomposition de l'acétylène, par exemple. A la rigueur un seul fil peut suffire : le mercure de l'éprouvette et de la cuve sert, dans ce cas, de second conducteur.

L'expérience terminée, on retire les fils et les tubes, on remporte l'éprouvette sur la cuve à mercure, où l'on peut mesurer de nouveau le gaz et le soumettre à l'action des réactifs.

Le mercure est quelquefois attaqué par les produits résultant de l'action de l'étincelle (oxygène transformé en ozône, acide hypoazotique provenant des composés oxygénés de l'azote, chlore, etc.). Cette attaque du mercure peut souvent donner des indications utiles ; elle est d'ailleurs très superficielle, si l'expérience est de courte durée.

Lorsqu'au contraire c'est le gaz même mis en expérience qui attaque le mercure (chlore, acide iodhydrique, etc.), on étudie l'action de l'étincelle soit dans des tubes scellés comme ceux que nous avons décrits plus haut, soit encore dans des flacons remplis par déplacement, dont on remplace rapidement le bouchon de verre par un bouchon de caoutchouc muni de deux trous où passent deux tubes capillaires traversés par des fils de platine (fig. 76).

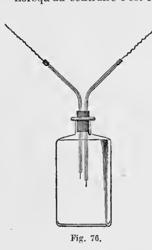


Fig. 76.

Quelle que soit la disposition employée, on notera les diverses circonstances qui se produiront pendant le passage de l'étincelle. On verra, par exemple, s'il se forme un gaz coloré en rouge et attaquant le mercure (acide hypoazotique, indiquant la présence simultanée de l'oxygène et de l'azote, ou d'un composé oxygéné de l'azote; s'il se produit un dépôt coloré (arsenic, silicium, phosphore, soufre, charbon). Enfin on constatera, en introduisant dans le gaz une goutte ou deux de chlorure cuivreux ammoniacal, s'il s'est formé de l'acétylène, ce qui révèle la présence simultanée du carbone et de l'hydrogène.

IV. On procède ensuite à l'absorption par les divers réactifs, en commençant par l'eau et la potasse; on observe si l'eau seule détermine une absorption très rapide, ce qui fait présumer l'existence d'un gaz très soluble, tel que l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, les fluorures de bore ou de silicium. Si au contraire l'absorption par l'eau est lente, et devient rapide lorsqu'on a ajouté de la potasse, il est probable que l'on a affaire à un gaz moyennement soluble (hydrogène sulfuré, cyanogène, acide carbonique, etc.). Par des réactions spéciales, on vérifie la présence individuelle de tel ou tel de ces gaz absorbables par la potasse; enfin on choisit les réactifs convenables pour effectuer une séparation exacte.

V. Après l'action de la potasse, le mélange peut renfermer encore l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'hydrogène, les gaz carbonés et les quelques autres gaz combustibles, dont la présence a été déjà soupçonnée ou vérifiée par les expériences préalables. On procède à la séparation des carbures au moyen des

réactifs que nous avons indiqués : brôme, acide sulfurique bouilli, chlorure de cuivre ammoniacal; il reste enfin à doser l'oxygène par le pyrogallate ou l'hydrosulfite, l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide, l'hydrogène et les carbures forméniques par combustion eudiométrique, l'azote par différence.

Il est bien évident que les règles ci-dessus n'ont rien de général et pourront être modifiées selon les cas; l'emploi de tel ou tel réactif pourra être négligé d'après les indications qu'auront fourni les premiers essais, et souvent on devra au contraire chercher de nouveaux procédés de dosage et vérifier par des expériences préalables si l'emploi de tel ou tel réactif absorbant ne présente aucun inconvénient dans l'analyse d'un mélange donné, dont on connaît approximativement la composition qualitative.

VI. Quelques mots maintenant sur la pratique des diverses opérations qu'on effectue sur la cuve à mercure et sur les précautions à suivre pour faire, sans aucun instrument spécial, des analyses rapides et cependant d'une exactitude suffisante.

1. Tubes gradués. — Les lectures se font dans des tubes gradués de diverses dimensions, contenant les uns 15 centimètres cubes, les autres 25 centimètres cubes, les autres 50 centimètres cubes. Quel que soit le volume de ces tubes, il est important qu'ils soient assez courts pour pouvoir être enfoncés totalement dans les trous verticaux de la cuve, sous le mercure; ils doivent cependant avoir assez de longueur pour que les divisions soient suffisamment espacées et d'une lecture facile. Si la profondeur de la cuve exige que les tubes aient environ 20 à 25 centimètres cubes de longueur maximum, la graduation portée par ces tubes sera en 1/5 de centimètres cubes sur les tubes de 50 centimètres cubes, en 1/10 de centimètres cubes sur les autres, et sur ceux-ci les divisions seront encore assez écartées pour qu'on y puisse lire avec une exactitude suffisante le 1/20 de centimètre cube. Ces tubes de 20 à 25 centimètres cubes, qui ont à peu près 20 à 25 centimètres de long, sur 12 millimètres de diamètre intérieur, sont ceux dont on se sert le plus fréquemment et dont l'emploi est le plus exact. D'autres grandes éprouvettes graduées, de 100, 150, 250 centimètres cubes sont aussi employées on y lit le volume contenu, à 1 ou 1/2 centimètre cube près.

Il est quelquefois utile de vérifier grossièrement l'exactitude de la graduation de ces tubes. Un moyen très simple consiste à faire passer d'un tube dans un autre un volume donné de mercure et de voir si les volumes lus sur les deux graduations sont les mêmes. En mesurant dans l'un une certaine quantité de mercure et en l'ajoutant à un même volume appareut de mercure mesuré dans le premier tube, on voit si le volume est double, etc.; par des essais rapides de ce genre, on sait bien vite quel degré de confiance doit être accordé à la graduation faite par le constructeur.

S'il s'agit d'expériences très précises, la graduation doit être vérifiée avec soin, et comme cette graduation ne peut être d'une exactitude absolue, il convient alors de dresser une table indiquant les volumes réels correspondant aux lectures. Le lecteur trouvera un exemple de ce genre de tables dans la description de l'eudiomètre de Bunsen (voyez p. 156).

La première condition pour faire des mesures exactes est d'opérer sur du mer-

cure pur : nous avons déjà insisté sur ce point. Les tubes gradués doivent être également très propres; on les essuie à l'intérieur avec une baguette de bois entourée de papier buvard : pour les remplir entièrement de mercure, sans bulles d'air adhérentes aux parois du verre, on observe les précautions indiquées, page 45.

Les lectures doivent être faites dans des conditions de température et de pression déterminées. Pour des analyses rapides, on peut se contenter de mesurer les volumes gazeux à la température du mercure de la cuve et à la pression atmosphérique, en admettant que la température du mercure d'une part, et la pression atmosphérique de l'autre, ne varient pas d'une manière sensible dans le cours d'une expérience. Pour des essais de longue durée, il est nécessaire de mesurer la température du mercure de la cuve et la pression barométrique, aux différentes époques où se font les mesures, et de corriger les volumes gazeux de manière à rendre toutes les lectures comparables. Les précautions à prendre consistent donc à amener le gaz à la température du mercure de la cuve, ce qui se fait en enfonçant le tube gradué tout entier, sous le mercure, et en le maintenant quelques instants immergé : On le laisse ensuite remonter, et, tout en évitant de le réchauffer en approchant inutilement les doigts, on maintient le sommet du tube avec l'index à une hauteur telle que les surfaces du mercure dans la cuve et dans le tube soient sur un même plan. On fait une première lecture approximative, et on immerge de nouveau le tube avant la mesure définitive.

Si le tube gradué contient un réactif liquide, la lecture faite dans les mêmes conditions, est moins exacte : en effet, lorsque les deux surfaces de mercure sont amenées dans le même plan, la pression dans le tube est un peu moindre que la pression atmosphérique, puisque au-dessus du mercure, se trouve encore une couche liquide; toutefois dans la majeure partie des cas, il est inutile de tenir compte de cette cause d'erreur. Pour des mesures délicates, il faudrait évaluer en hauteurs de mercure les colonnes de liquide soulevées, et par suite connaître la densité de ce liquide; des tableaux destinés à l'évaluation de ces sortes de corrections ont été dressés, par Bunsen, pour la transformation des colonnes d'eau en colonnes de mercure (voyez tableau XVIII, p. 277.)

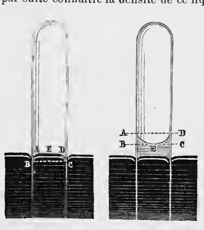


Fig. 77. Fig. 78.

Les tubes dans lesquels se font la plupart des lectures sont assez étroits en général pour qu'il soit nécessaire de faire subir aux volumes observés des corrections de ménisque. Si le gaz est limité par une surface de mercure (fig. 77), on prend pour volume du gaz, le volume indiqué par la graduation AD au niveau du plan passant par l'œil de l'observateur et par le sommet du ménisque dans le tube. Si, au contraire, le volume gazeux est limité par un liquide autre que le mercure (fig. 78), le ménisque est concave, et, dans ce cas, on a l'ha-

bitude de lire la graduation au plan tangent inférieur CB (il est souvent aussi facile et aussi exact, de lire le plan AD). On voit que dans les deux cas les lectures sont entachées d'erreur; dans le premier, le volume observé est diminué de la portion du gaz comprise dans l'espace courbe ABEDC; dans le second cas, le volume du gaz est augmenté d'une quantité analogue ABECD. Il faut donc, par des expériences préalables, vérifier, pour chaque tube employé, quelle est la grandeur de cette cause d'erreur; pour les tubes de 25^{cc} divisés en dixièmes, longs de 20 à 23^{cc}, qui sont ceux dont on se sert le plus fréquemment, on trouve que l'espace ABECD est sensiblement le tiers du volume compris entre les plans AD et BC. On lit donc sur la graduation le nombre de divisions compris entre AD et BC, et l'on ajoute à la lecture le tiers de ce nombre, pour les mesures faites sur le mercure; on retranche le tiers de ce nombre pour les mesures faites en présence d'un ménisque concave. On peut encore déterminer cette erreur de ménisque, pour un tube donné, en procédant ainsi comme il est dit, page 157, à propos de l'eudiomètre de Bunsen.

A côté de chacune des lectures faites au cours d'une analyse, il est donc indispensable de noter si la lecture correspond au sommet d'un ménisque concave, ou d'un ménisque convexe; on fait ultérieurement les corrections nécessaires pour obtenir les volumes réels.

Dans la plupart des cas, il ne s'agit que de mesurer des volumes relatifs, et ces corrections peuvent devenir inutiles; mais il est alors nécessaire d'opérer toujours les lectures sur des ménisques de mercure, et, par suite, d'éliminer chaque fois les réactifs que l'on a dû introduire dans le gaz; il est à remarquer qu'il y a souvent avantage à faire ainsi, puisqu'on est presque toujours obligé de séparer le réactif introduit avant de passer à un autre; cependant, comme on s'expose à perdre quelques traces du gaz pendant les transvasements, il est toujours bon de faire la lecture en présence du réactif, et de la recommencer après l'élimination de ce réactif. Si l'on est sûr de n'avoir rien perdu dans les transvasements, ce second nombre pourra être considéré comme plus exact que le premier.

Il est également indispensable de noter si les lectures sont faites sur des gaz secs ou sur des gaz humides. L'oubli de cette précaution constitue une des erreurs les plus fréquentes et les plus graves de l'analyse des gaz. Dans certains cas, il est commode d'opérer les diverses lectures sur des gaz *saturés d'humidité;* c'est ce qu'on peut faire par exemple, lorsqu'on sait que le mélange renferme seulement des gaz combustibles, ou des gaz à peu près insolubles, oxygène, hydrogène, oxyde de carbone, azote, etc. Cette pratique simplifie un peu la marche de l'analyse par combustion eudiométrique, combustion qui met en liberté de la vapeur d'eau; on évite par là un transvasement, qui serait nécessaire après la détonation, si l'on voulait opérer la lecture sur le gaz sec. Mais, comme on est presque toujours conduit, après la combustion eudiométrique, à doser aussi l'acide carbonique, au moyen de la potasse, il faut se souvenir que la potasse solide, et même les solutions concentrées de ce corps, sont extrêmement avides d'eau et dessèchent les gaz presque aussi énergiquement que le fait l'acide sulfurique. Dans ce cas, on doit éliminer le

réactif, et, soit dessécher le gaz complètement, soit le saturer complètement d'humidité.

Si l'on veut mesurer constamment des gaz secs on élimine chaque réactif par des transvasements, et on dessèche le gaz, soit par une goutte d'acide sulfurique, soit par un fragment de potasse solide, soit par le chlorure de calcium, selon la nature du mélange.

CHAPITRE V

DES COMBUSTIONS EUDIOMÉTRIQUES

Eudiomètres.

1. Les eudiomètres (1) sont les instruments dans lesquels on fait brûler les mélanges gazeux détonants; ils sont constitués par des tubes de verre résistants, disposés de manière à permettre le passage d'une étincelle électrique à travers le gaz qu'on y renferme. Le mot d'eudiomètre a pris peu à peu une acception plus générale; comme les divers appareils imaginés pour les analyses de gaz sont pourvus d'une disposition permettant de faire passer l'étincelle dans les mélanges détonants, on a fini par désigner sous le nom d'*eudiomètres*, des instruments plus ou moins complexes destinés à des opérations analytiques multiples; c'est ainsi qu'on dit : eudiomètre de Regnault, eudiomètre de Bunsen, de Doyère, etc. Nous traitons dans le chapitre actuel des eudiomètres proprement dits et des méthodes eudiométriques.

2. Eudiomètre de Volta. — Le plus ancien eudiomètre est celui de Volta; c'est un appareil assez compliqué, se maniant sur l'eau, et par suite impropre à des mesures exactes : il n'a plus guère qu'un intérêt historique ; décrivons-le sommairement, en rappelant que, même pour des expériences de cours, il y a tout avantage à se servir des instruments plus simples que nous citons plus loin.

L'eudiomètre de Volta (fig. 79) est constitué par un cylindre en verre épais A, ajusté par sa base dans une monture de laiton G, munie d'un robinet R'; l'entonnoir G est destiné à l'introduction du mélange gazeux. Par le robinet R, le cylindre A communique avec le tube gradué CD, qui se visse au fond de la cuvette G'. L'étincelle électrique peut jaillir par le bout d'une armature métallique mastiquée latéralement vers le sommet du cylindre.

Pour démontrer, par exemple, à l'aide de cet instrument, la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, on procède comme il suit : le cylindre

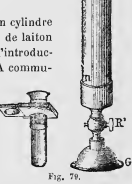


Fig. 79.

(1) Du grec εὔδιος, serein, calme (instruments destinés à mesurer la salubrité de l'air).

A et la cuvette G sont entièrement remplis d'eau; on ferme les robincts R et R'; on introduit et on mesure dans le tube gradué CD, sur une cuve à eau, le mélange d'hydrogène et d'oxygène; de ce tube on fait passer le mélange dans l'entonnoir G, et, de là, par l'intermédiaire du robinet R', dans le cylindre A; le tube CD, plein d'eau est alors revissé sur la cuvette G'; après l'explosion on ouvre le robinet R, le gaz résidu monte dans le tube CD, où on le mesure.

3. Eudiomètre de Gay-Lussac. — L'instrument connu sous le nom d'eudiomètre de Gay-Lussac est extrêmement simple : c'est une éprouvette de verre très épais (fig. 80), percée de deux trous, l'un au sommet en A, l'autre sur le côté en B, à peu de distance du sommet; dans ces trous sont mastiquées deux petites tiges de fer, terminées au dehors en boules ou en crochets, et dont les extrémités intérieures se rapprochent à 1 millimètre environ. Il est très nécessaire que cette distance entre les deux armatures soit très courte, car il faut employer des étincelles très faibles, sous peine de voir l'appareil se briser. L'extrémité inférieure de l'instrument est fermée par une garniture d'acier à baïonnette se fixant sur une monture métallique mastiquée au bas du tube. On peut se servir plus simplement d'un bouchon de liège disposé comme l'indique la figure 81 : dans un petit tube métallique fixé au centre de ce bouchon se meut une tige métallique terminée au sommet par une boule ; cette tige fonctionne comme une sorte de soupape ; pendant l'expansion du gaz, au moment de l'explosion, la boule vient fermer l'orifice et empêche la sortie du mercure ; pendant la contraction, elle se soulève et laisse rentrer le mercure.



Fig. 80.


Fig. 81.

Pour faire une combustion eudiométrique avec cet instrument, on le remplit exactement de mercure, sur la cuve; on y fait passer le mélange gazeux mesuré à l'avance, et on fixe le bouchon (après avoir eu soin de faire jouer la petite soupape sous le mercure afin de bien chasser l'air que renferme la cavité du bouchon). On saisit alors fortement d'une main la partie de l'eudiomètre émergeant du mercure de la cuve, et avec la paume de l'autre main plongée dans le mercure, on soutient solidement le bouchon ; un aide approche alors des bornes les fils d'une très petite bobine de Ruhmkorff, et fait passer l'étincelle. La bobine d'induction, alimentée par une petite pile au bichromate, remplace très avantageusement pour cet usage, les anciens systèmes autrefois employés : électrophores, bouteilles de Leyde, etc., dont le fonctionnement régulier est à peu près impossible dans un laboratoire.

L'explosion produite, il reste à transvaser les gaz restants et à les mesurer dans un tube gradué, etc.

En réalité, l'eudiomètre de Gay-Lussac, si simple qu'il paraisse, présente divers inconvénients graves : d'abord il est extrêmement difficile d'obtenir un masticage tout à fait hermétique des armatures métalliques ; on s'en aperçoit aisément en remplissant l'appareil de mercure et en le retournant sur la cuve à

mercure ; au bout de quelque temps, ou immédiatement lorsqu'on frappe le sommet du tube à petits coups, on voit passer à travers la cire qui entoure les armatures de petites bulles d'air qui se rassemblent à l'intérieur et finissent par faire un volume appréciable. Si, grâce à des soins spéciaux, on a réussi à obtenir un contact bien parfait entre la cire, le verre et les armatures, il est toujours à craindre que les chocs répétés des détonations finissent par ébranler le mastic et y déterminent des fentes.

De plus, le transvasement exact du gaz contenu dans l'eudiomètre est assez difficile : de petites bulles restent logées au sommet, emprisonnées autour des surfaces de fer, presque toujours rouillées et rugueuses. D'autre part, la position des conducteurs rend peu commode l'emploi de la pipette Doyère pour l'extraction du gaz.

Une partie de ces inconvénients sont évités par l'emploi d'eudiomètres en verre ou cristal d'épaisseur moyenne (les épaisseurs des eudiomètres de Gay-Lussac sont tout à fait exagérées, et les instruments n'en sont pas pour cela plus solides), dans lesquels on peut souder à la lampe d'émailleur des fils de platine mince qu'on enfonce perpendiculairement à deux arêtes opposées du cylindre à une petite distance de l'extrémité fermée. Des tubes de ce genre présentent une solidité bien suffisante dans presque tous les cas, lorsque le diamètre intérieur est de 15 millimètres environ et l'épaisseur du cristal $0^m,0025$ (fig. 82).

Pour faciliter le nettoyage de l'eudiomètre, on peut, comme le recommande Bunsen, faire adhérer les fils à la surface du verre à l'intérieur, de manière que leurs extrémités se rejoignent près du sommet du tube en présentant un intervalle de 1 millimètre environ. Toutefois, ces fils se dérangent assez aisément, sont sujets à être brisés et le nettoyage complet de l'instrument n'est pas très facile (fig. 83).

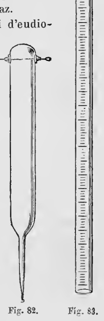


Fig. 82. Fig. 83.

4. Endiomètre de M. Riban. — M. Riban a proposé récemment (*Bull. de la Soc. de chim.*, t. XXXV, p. 482) une forme d'eudiomètre qui paraît remédier à tous ces inconvénients. Voici comment on le construit :

On prend deux fils de platine courts et fins, *ab* et *cd* (fig. 84) que l'on boucle à l'une de leurs extrémités, ou mieux encore, que l'on termine par des petites sphères de 1 ou 2 millimètres de diamètre produites par fusion dans une flamme oxhydrique. Ces fils sont alors empâtés jusqu'à leur partie sphérique dans une petite masse de cristal fondu à la lampe d'émailleur, puis on use sur un plan la face *mn*, jusqu'à que les fils de platine ne fassent plus aucune saillie.

Cette pièce est alors soudée sur la calotte sphérique ou légèrement ogivale d'un tube de cristal, d'une longueur de 20 à 30 centimètres, d'une capacité de 40 à 70^{cc}, de 2 1/2 à 3 millimètres d'épaisseur, et de 15 à 18 millimètres de dia-

mètre. On voit que, grâce à cette disposition, l'intérieur de l'instrument (fig. 85) est uni et lisse en tous ses points, comme l'intérieur d'un tube ordinaire, ce qui facilite les transvasements des gaz à l'aide des pipettes Doyère ; de plus, le nettoyage ne présente aucune difficulté, et les inconvénients résultant de la fragilité des fils sont supprimés. Enfin la soudure de la pièce additionnelle *a b c d* (fig. 84) ne diminue pas la résistance du cristal, comme il arrive avec les soudures de fils de platine faites latéralement (1).

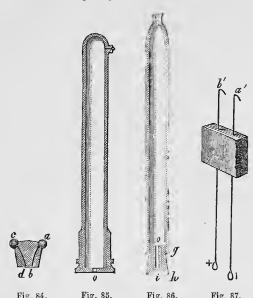


Fig. 84. Fig. 85. Fig. 86. Fig. 87.

La soudure peut aussi être faite sur une arête du cylindre (fig. 86).

L'inflammation est produite comme d'habitude avec une petite bobine de Ruhmkorff; pour mettre aisément les pôles de la bobine en contact avec les petites sphères qui terminent extérieurement les fils de platine, on fixe ces pôles *a' b'* (fig. 87) recourbés en crochet dans un morceau de liège qui les maintient parallèles à la distance voulue pour qu'on puisse les accrocher ensemble et sans tâtonnement.

La fermeture de ces eudiomètres s'effectue soit à l'aide de deux pièces d'acier ou de fonte, comme l'indique la figure 85, l'une mastiquée sur le tube, la seconde constituant un disque percé en son centre d'un trou *o* et obturant la première par un mouvement de baïonnette. Un autre mode de fermeture très simple et tout aussi commode consiste en un bouchon *g h o* (fig. 86) de liège ou mieux de caoutchouc percé d'un trou dans lequel on introduit un bout de tube capillaire *o i* ; avant de s'en servir on mouille le bouchon, pour éliminer l'air adhérent. Pendant la détonation, il est bon d'appuyer l'eudiomètre soit sur le fond de la cuve, soit encore contre le fond d'un mortier de porcelaine plein de mercure, sur lequel on le maintient fortement à l'aide d'un support de fer.

Ces instruments peuvent être gradués, mais, en général, il vaut mieux, pour l'exactitude des lectures, opérer un transvasement dans les tubes ou appareils gradués habituels, et ne se servir de l'eudiomètre que pour la détonation.

Tel est l'eudiomètre qui nous paraît réaliser les conditions d'exactitude et de commodité les plus parfaites.

(1) La résistance d'instruments ayant les dimensions indiquées plus haut est suffisante, pour que l'on puisse faire détoner des gaz tels que l'acétylène, l'hydrure d'éthylène, sans crainte d'accident et sans qu'il soit nécessaire de les délayer dans un trop grand volume de gaz inerte. (Quatre à cinq fois le volume du gaz suffisent : le premier exigeant $2^{vol},5$, et le second $3^{vol},5$ d'oxygène).

DES ANALYSES PAR COMBUSTION EUDIOMÉTRIQUE

Dans le tableau suivant sont indiqués les rapports entre les volumes des gaz combustibles, et les volumes d'oxygène consommés d'une part, et d'acide carbonique produit de l'autre, par la combustion complète. On a négligé à dessein dans ce tableau un grand nombre de gaz combustibles qui ne se prêtent point à l'analyse eudiométrique. Parmi les gaz non combustibles, les seuls qui puissent être dosés eudiométriquement, sont l'oxygène, et, à la rigueur, le protoxyde d'azote.

NOMS DES GAZ.	VOLUMES du gaz combustible.	VOLUME de l'oxygène consommé.	CONTRACTION.	VOLUME de l'acide carbonique produit.
Hydrogène, H.	1	0,5	1,5	0
Oxyde de carbone, CO.	1	0,5	0,5	1
Formène, C^2H^4.	1	2,0	2.0	1
Acétylène, C^4H^2.	1	2,5	1,5	2
Éthylène, C^4H^4.	1	3,0	2,0	2
Hydrure d'éthylène, C^4H^6. . .	1	3,5	2,5	2
Propylène, C^6H^6.	1	4,5	2,5	3
Hydrure de propylène, C^6H^8. .	1	5,0	3,0	3
Butylène, C^8H^8.	1	6,0	3,0	4
Hydrure de butylène, C^8H^{10}. .	1	6,5	3,5	4

L'analyse par combustion eudiométrique peut, surtout quand on se sert des instruments précis dont nous donnerons plus loin la description, donner des résultats forts exacts. Nous allons citer quelques exemples d'analyses de ce genre, et des calculs qu'elles comportent. Dans ce qui suit, on supposera que la composition qualitative des mélanges mis en expérience est connue approximativement par des essais préalables, faits au moyen des réactifs absorbants. Nous verrons, par la discussion des équations de condition obtenues dans les expériences eudiométriques, que, lorsque cette composition est inconnue, et qu'il faut la déterminer par les expériences eudiométriques elles-mêmes, la question devient beaucoup plus difficile, et que, dans certains cas compliqués, les petites erreurs inévitables des mesures rendent les résultats tout à fait illusoires.

1. Mélanges d'oxygène et d'azote. — Le dosage de l'oxygène en présence de l'azote, ne présente, en général, aucune difficulté. On ajoute au gaz un volume suffisant et mesuré d'hydrogène ; on fait détoner : il se produit de l'eau :

$$\underbrace{H}_{\text{2 vol.}} + \underbrace{O}_{\text{1 vol.}} = HO \text{ liq.}$$

3 volumes de gaz se transforment donc en eau ou en vapeur aqueuse, qu'on

peut éliminer. D'où il suit que la proportion d'oxygène contenue dans le mélange est représentée par le tiers de la contraction observée.

Si la proportion d'oxygène est extrêmement petite, il peut arriver qu'on n'obtienne plus de combustion, ou que la combustion soit incomplète ; on pare à cet inconvénient en ajoutant au mélange mesuré d'oxygène, d'azote et d'hydrogène une quantité quelconque de gaz de la pile dont on a vérifié la combustibilité sans résidu (voyez p. 64). Le calcul est le même puisqu'on n'a pas à tenir compte du volume de gaz tonnant ajouté.

On doit toujours vérifier que la proportion d'hydrogène introduite a été suffisante pour déterminer la combustion de l'oxygène, ce qui peut se faire, après la combustion, au moyen du pyrogallate de potasse, qui ne doit plus déterminer dans le gaz aucune absorption. On se contente souvent de vérifier que le gaz résidu est combustible, ce qui se voit aisément si l'azote n'est pas en trop grand excès par rapport à l'hydrogène restant (1).

2. Mélange d'hydrogène et d'azote. — On opère comme dans le cas précédent, en ajoutant au gaz de l'oxygène au lieu d'hydrogène. Le volume de l'hydrogène brûlé est représenté par les deux tiers de la contraction.

Si la proportion d'hydrogène est très petite, on est souvent obligé, comme dans le cas précédent, d'ajouter une certaine quantité de gaz de la pile pour rendre le mélange explosible.

Après l'explosion, on vérifie, au moyen du pyrogallate de potasse que le résidu renferme un excès d'oxygène.

3. Mélange d'hydrogène et d'oxygène. — On mesure le gaz, et on y fait passer l'étincelle. Les 2/3 de la contraction représentent l'hydrogène brûlé, le 1/3 représente l'oxygène employé à la combustion. On vérifie si le résidu est composé d'hydrogène ou d'oxygène, en essayant s'il est combustible ou s'il est absorbé par le pyrogallate. On ajoute ce résidu au volume de l'un ou de l'autre gaz. Au besoin, on peut faire l'analyse par combustion du résidu lui-même en l'additionnant d'oxygène ou d'hydrogène.

4. Mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. — On procède comme dans le cas précédent : après avoir fait passer l'étincelle, on vérifie si le résidu contient, outre l'azote, un excès d'hydrogène ou un excès d'oxygène. Ce résidu est alors lui-même dosé par combustion, après addition soit d'hydrogène, soit d'oxygène.

5. Mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone. — On fait détoner le

(1) Il arrive quelquefois que le gaz résidu est en très petite quantité; dans la plupart des appareils de mesure, de très petites quantités de gaz ne peuvent être mesurées exactement, par cette circonstance que les graduations ne commencent pas au sommet même des tubes, mais seulement, par exemple, à partir du volume $0^{cc},3$ ou $0^{cc},5$. Dans ce cas, on recommence l'expérience en ajoutant une plus grande quantité d'oxygène, de manière à rendre le résidu plus grand et par suite facilement mesurable. Cette observation s'applique évidemment à beaucoup d'autres cas analogues.

mélange mesuré ; on absorbe dans le résidu l'acide carbonique formé, au moyen de la potasse : on mesure cette absorption. Le volume de l'oxyde de carbone brûlé est égal à celui de l'acide carbonique produit : en effet

$$\underbrace{CO}_{2\ \text{vol.}} + \underbrace{O}_{1\ \text{vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\ \text{vol.}}$$

On peut à la rigueur se passer de la mesure de l'acide carbonique formé ; en effet, l'équation ci-dessus montre que 3 volumes se condensent en 2 volumes : le volume de l'oxyde de carbone est donc le double de la contraction observée. Il est préférable de mesurer cependant l'acide carbonique, et de vérifier ensuite si le résidu est bien de l'oxygène.

La combustion de l'oxyde de carbone est souvent incomplète ou même ne se produit pas du tout ; il y a par suite avantage à ajouter au mélange combustible un peu de gaz de la pile, surtout quand la proportion d'oxyde de carbone est faible.

6. **Mélange d'azote et d'oxyde de carbone.** — On ajoute au mélange un volume mesuré d'oxygène, et une certaine quantité de gaz de la pile ; puis on fait détoner : le volume de l'oxyde de carbone est double de la contraction, et égal au volume de l'acide carbonique formé.

7. **Mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.** — On ajoute de l'oxygène, à peu près en volume égal au volume du mélange ou un peu plus que ce volume. On fait détoner : il se produit une contraction m. On mesure le volume du gaz carbonique dans le résidu, avec de la potasse ; soit n ce volume. Appelons x le volume de l'hydrogène, y celui de l'oxyde de carbone. La contraction produite par la combustion de l'hydrogène est $\frac{3}{2}x$, celle produite par la combustion de l'oxyde de carbone est $\frac{1}{2}y$. On a donc les deux équations

$$\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}y = m$$

$$y = n$$

d'où l'on tire

$$x = \frac{2m - n}{3}.$$

L'addition d'un excès d'oxygène a pour but de permettre aisément la mesure du résidu. Pour un mélange renfermant peu d'hydrogène, il est bon de vérifier que tout l'oxyde de carbone est brûlé : on procède donc à une nouvelle combustion sur le résidu renfermant un excès d'oxygène, et auquel on ajoute du gaz tonnant.

8. **Mélange d'azote, d'oxygène et d'oxyde de carbone.** — On ajoute du gaz tonnant, si l'azote est en forte proportion par rapport à l'oxyde de carbone. Supposons d'abord que le mélange contienne assez d'oxygène pour brûler tout l'oxyde de carbone. Appelons V le volume du mélange primitif, x le volume

de l'oxygène, y celui de l'oxyde de carbone, z celui de l'azote. Après la détonation, on observe une contraction m, et il se forme une quantité d'acide carbonique n. On a d'abord

$$y = n \qquad (1)$$

$$\frac{y}{2} = m$$

d'où

$$n = 2m.$$

Ces deux équations donnant pour y la même valeur, montrent que c'est bien de l'oxyde de carbone que contenait le mélange.

On ajoute alors un excès d'hydrogène (et du gaz de la pile si l'on sait qu'il reste peu d'oxygène dans le mélange). On fait détoner et on observe une nouvelle contraction m'. On a

$$x = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3}. \qquad (2)$$

et

$$z = \mathrm{V} - x - y,$$

ou en remplaçant x et y par leurs valeurs

$$z = \mathrm{V} - \frac{3n}{2} - \frac{m'}{3}. \qquad (3)$$

Les équations (1), (2), (3) permettent donc de trouver les valeurs de x, de y et de z.

Si l'oxyde de carbone prédomine dans le mélange par rapport à l'oxygène, il faut avant la combustion ajouter un excès d'oxygène a. On a alors

$$y = n, \qquad (1)$$

$$y = 2m \text{ et } n = 2m.$$

$$x = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3} - a, \qquad (2)$$

$$z = \mathrm{V} - x - y = \mathrm{V} - 3m - \frac{m'}{3} + a. \qquad (3)$$

On vérifie que les combustions ont été totales en ajoutant au résidu du gaz de la pile, en faisant détoner, et en s'assurant qu'il n'y a point changement de volume.

9. Mélange d'azote, d'oxygène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. — Divers cas peuvent se présenter : supposons d'abord que le volume de l'oxygène soit suffisant pour brûler totalement l'hydrogène et l'oxyde de carbone. On ajoutera, s'il est nécessaire une certaine proportion de gaz de la pile ; puis on fera détoner. Soit m la contraction, x le volume de l'hydrogène, y l'oxygène, z l'oxyde de carbone, u l'azote. On a

$$\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}z = m.$$

L'acide carbonique n étant absorbé par la potasse, on a

$$z = n.$$

On ajoute alors un nouvel excès d'hydrogène, on fait détoner et on observe une nouvelle absorption m' : d'où

$$y = \frac{m'}{3} + \frac{z}{2} + \frac{n}{2},$$

et

$$n = V - x - y - z.$$

On déduit de là

$$x = \frac{2m - n}{3},$$

$$y = \frac{m + m' + n}{3},$$

$$z = n,$$

$$n = V - \frac{3m + m' + 3n}{3}.$$

Si l'oxygène existant dans le mélange est en proportion trop faible pour brûler totalement l'hydrogène et l'oxyde de carbone, on additionne le gaz d'une quantité mesurée d'oxygène et on procède comme il vient d'être dit; la quantité d'oxygène trouvée y, doit être diminuée de la quantité qui a été ajoutée.

10. Mélange d'oxygène et de formène. — On ajoute, s'il est nécessaire, une quantité connue d'oxygène, dont on tient compte ultérieurement. On fait détoner et on observe la contraction m; on mesure ensuite par la potasse l'acide carbonique produit n. La combustion a lieu suivant les rapports de volume

$$\underbrace{C^2H^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{8O}_{8\text{ vol.}} = \underbrace{2CO^2}_{4\text{ vol.}} + 4HO,$$

La contraction est donc double du volume de formène, soit

$$v = \frac{m}{2},$$

et le volume v est en outre égal à celui de l'acide carbonique, soit

$$v = n.$$

11. Mélange d'hydrogène et de formène. — On ajoute un grand excès d'oxygène. On fait passer l'étincelle et on note la contraction m; puis on absorbe l'acide carbonique n par la potasse. Soit x l'hydrogène, et v le formène; on a

$$\frac{3}{2}x + 2v = m$$

$$v = n$$

ou

$$x = \frac{2m - 4n}{3}.$$

La somme $x + v$ doit représenter le volume total V.

Une autre vérification peut être faite par la mesure du volume a d'oxygène

consommé : on a alors

$$\frac{x}{2} + 2v = a,$$

d'où l'équation de condition

$$V + a = m + n,$$

équation générale pour tous les mélanges de carbures d'hydrogène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

12. Mélange d'oxyde de carbone et de formène. — On ajoute un excès d'oxygène; on note la contraction m et l'acide carbonique n. Soient z l'oxyde de carbone et v l'hydrogène. On a

$$\frac{z}{2} + 2v = m$$

$$z + v = n$$

ou

$$z = \frac{4n - 2m}{3},$$

$$v = \frac{2m - n}{3}.$$

Comme vérification

$$V = z + v,$$

et, en appelant a l'oxygène consommé

$$\frac{z}{2} + 2v = a,$$

$$V + a = m + n.$$

13. Mélange d'azote, d'oxygène et de formène. — On ajoute un excès b d'oxygène. On note la contraction m et l'acide carbonique n. On a (même notation que ci-dessus)

$$2v = m,$$

$$v = n,$$

$$V = y + v + n.$$

On ajoute ensuite un excès d'hydrogène, et on brûle la quantité y' d'oxygène restant. Soit m' la nouvelle contraction, on a

$$y' = \frac{m'}{3}.$$

La quantité a d'oxygène consommé dans la première combustion est donnée par la relation

$$2v = a,$$

par suite

$$y = a + y' - b = a + \frac{m'}{3} - b.$$

On déduit de là :

$$v = \frac{m}{2} = n,$$

$$y = a + \frac{m'}{3} - b,$$

$$n = v + b - a - \frac{m'}{3} - n.$$

14. Mélange d'azote, de formène, d'oxygène et d'hydrogène. — Si l'oxygène est suffisant, on procède immédiatement à la combustion, après avoir ajouté, s'il y a lieu, du gaz de la pile. Si l'oxygène est insuffisant, on en ajoute une quantité a, que l'on retranchera du volume final. On observe la contraction m et l'acide carbonique n.

$$\frac{3x}{2} + 2v = m,$$

$$v = n,$$

ou

$$x = \frac{2m - 4n}{3}.$$

La quantité d'oxygène consommé y' est

$$y' = \frac{x}{2} + 2v = \frac{m + 4n}{3}.$$

Il reste alors un mélange d'oxygène y'' et d'azote que l'on analyse séparément, comme nous avons dit plus haut. La quantité y d'oxygène dans le mélange gazeux était

$$y = y' + y'',$$

15. Mélange d'azote, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de formène et d'oxygène. — Supposons toujours l'oxygène en quantité suffisante, ou augmenté d'une quantité additionnelle a connue. Après détonation, on mesure m et n. On a

$$\frac{z}{2} + \frac{3x}{2} + 2v = m, \qquad (1)$$

$$z + v = n, \qquad (2)$$

$$y' = \frac{z}{2} + \frac{x}{2} + 2v. \qquad (3)$$

Le gaz résidu renferme l'azote u et l'excès d'oxygène y', qu'on détermine par combustion. On a donc

$$y = y' + y''. \qquad (4)$$

A l'aide des équations (1), (2), (3), on peut alors calculer x, z et v; on trouve

$$x = m - y', \quad v = y' - \frac{m + n}{3}, \quad z = \frac{m + 4n}{3} - y'$$

$$u = V - x - y - z.$$

16. Mélange d'oxygène et d'éthylène. — Dans les mélanges contenant des carbures plus condensés, tels que l'éthylène, l'explosion devient assez violente : pour éviter la rupture des eudiomètres, surtout quand ceux-ci sont formés de tubes d'une faible épaisseur, comme dans l'appareil de Regnault, il est souvent utile d'additionner le mélange d'une certaine quantité de gaz inerte, d'oxygène par exemple. Si la proportion d'éthylène est très grande, on peut introduire dans l'appareil à détonation d'abord un volume connu d'air, puis le gaz à analyser, et, s'il est nécessaire, de l'oxygène en quantité insuffisante pour tout brûler. On détermine l'explosion, dont la violence est ainsi notablement diminuée : puis on y ajoute un excès mesuré d'oxygène, on fait repasser l'étincelle; on s'assure que cette seconde combustion a bien été totale en faisant de nouveau passer l'étincelle après avoir ajouté du gaz de la pile. Appelons m la somme des contractions, n l'acide carbonique, w l'éthylène. La réaction

$$\underbrace{C^4H^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{12O}_{12\text{ vol.}} = \underbrace{4CO^2}_{8\text{ vol.}} + 4HO$$

nous montre que le volume de l'éthylène est la moitié de la contraction, et aussi la moitié du volume de l'acide carbonique, soit

$$2w = m,$$
$$2w = n \quad \text{ou} \quad m = n.$$

17. Mélange d'hydrogène et d'éthylène. — On ajoute un excès d'oxygène : on fait détoner, on mesure m et n. On a

$$\frac{3x}{2} + 2w = m$$
$$2w = n,$$

d'où

$$x = \frac{2(m - n)}{5},$$
$$w = \frac{n}{2}.$$

Comme vérification, on peut faire la mesure y du volume d'oxygène consommé :

$$y = \frac{x}{2} + 3w.$$

Cette vérification est nécessaire quand on n'est pas absolument sûr de la composition du mélange.

18. Mélange d'oxyde de carbone et d'éthylène. — Cette analyse se fait comme la précédente. On a :

$$\frac{z}{2} + 2w = m,$$
$$z + 2w = n,$$

ou

$$x = 2(n - m),$$
$$w = m - \frac{n}{2}.$$

Si l'on mesure l'oxygène consommé a, on doit trouver

$$z + w = V,$$
$$\frac{z}{2} + 3w = a,$$

d'où

$$V + a = m + n.$$

19. Mélange de formène et d'éthylène. — Les relations sont

$$2v + 2w = m,$$
$$v + 2w = n,$$

d'où

$$v = 2(n - m$$
$$w = \frac{2m - n}{2}.$$

Pour les vérifications, on a

$$v + w = V,$$
$$2v + 3w = a,$$
$$V + a = m + n.$$

20. Mélange d'hydrogène, de formène et d'éthylène. — On détermine l'oxygène a consommé dans les combustions, on a :

$$\frac{3x}{2} + 2v + 2w = m \quad \text{d'où} \quad x = 2(m + 2n - 2a),$$
$$v + 2w = n \qquad v = 6a - 7n - 2m,$$
$$\frac{x}{2} + 2v + 3w = a \qquad w = m + 4n - a.$$

Comme vérification :

$$V = x + v + w,$$

ou

$$V + a = m + n.$$

21. Mélange d'oxygène, de formène et d'éthylène. — On a, en opérant comme dans les cas précédents,

$$2v + 2w = m \quad \text{d'où} \quad v = m - n,$$
$$v + 2w = n \qquad w = \frac{2n - m}{2},$$
$$y + v + w = V \qquad y = V - \frac{m}{2}.$$

Si l'on a ajouté, pour la combustion une quantité a d'oxygène, on a la relation

$$a + y = 2v + 3w$$

qui conduit à l'équation de condition

$$V + a = m + n.$$

22. Mélange d'azote, de formène et d'éthylène. — Les relations sont les

suivantes :

$$2v + w = m \quad \text{d'où} \quad v = m - n,$$
$$v + w = n \qquad w = \frac{2n - m}{2},$$
$$u + v + w = V \qquad u = V - \frac{m}{2}.$$

Vérification :

$$2v + 3w = a$$

qui se réduit à

$$V + a = m + n.$$

23. Mélange d'azote, d'oxygène, de formène et d'éthylène. — On détermine la fraction disparue a de l'oxygène ajouté. Les relations sont :

$$2v + 2w = n \quad \text{d'où} \quad v = m - n,$$
$$v + 2w = n \qquad w = \frac{2n - m}{2},$$
$$2v + 3w - y = a \qquad y = \frac{m}{2} + n - a,$$
$$y + u + v + w = V \qquad u = V + a - m - n.$$

Il n'y a pas de vérification eudiométrique : on peut déterminer y par le pyrogallate.

24. Mélange d'oxygène, d'hydrogène, de formène, d'éthylène.— On a :

$$\frac{3x}{2} + 2v + 2w = m, \qquad (1)$$
$$v + 2w = n, \qquad (2)$$
$$\frac{x}{2} + 2v + 3w - y = a, \qquad (3)$$
$$x + y + v + w = V. \qquad (4)$$

Ces quatre équations ne suffisent pas pour déterminer x, y, v, w. En effet, l'une d'elles (1), se déduit des trois autres : ajoutons membre à membre les équations (3) et (4), nous avons

$$\frac{3x}{2} + 3v + 4w = V + a,$$

ou, à cause de l'équation (2)

$$\frac{3x}{2} + 2v + 2w = V + a - n.$$

L'équation de condition

$$V + a - n = m,$$

ou

$$V + a = m + n$$

fait donc rentrer l'équation (1) dans les trois autres.

Il est par suite nécessaire de déterminer directement la valeur de y, par absorption avec le pyrogallate ; les équations qui permettent de trouver n, v et w, sont alors ;

$$\frac{3x}{2} + 2v + 2w = m \qquad \text{d'où} \qquad x = 2(m + 2n - 2a - 2y),$$
$$v + 2w = n \qquad\qquad v = 6a + 6y - 7n - 2m,$$
$$\frac{x}{2} + 2v + 3w = a + y \qquad\qquad w = m + 4n - 3a - 3y.$$

25. Mélange d'oxygène, d'oxyde de carbone, de formène et d'éthylène. — Comme dans les cas précédents, on trouve :

$$\frac{z}{2} + 2v + 2w = m,$$
$$z + v + 2w = n,$$
$$\frac{z}{2} + 2v + 3w - y = a,$$
$$z + y + v + w = \mathrm{V}.$$

Ces quatre équations ne suffisent pas, pour la même raison que dans l'exemple précédent : on détermine directement y par absorption.

$$w = a + y - m,$$
$$z = \frac{2(2n + m - 2a - 2y}{3}$$
$$v = \frac{4m - n - 2a - 2y}{3}$$

26. Mélange d'azote, d'oxygène, d'oxyde de carbone, de formène et d'éthylène. — On détermine directement par absorption y. Soit $y = b$ et a', la quantité d'oxygène brûlé dans les combustions. Il vient :

$$\frac{z}{2} + 2v + 2w = m \qquad \text{d'où} \qquad y = b,$$
$$z + v + 2w = n \qquad\qquad z = \frac{2(m + 2n - 2a')}{3},$$
$$\frac{z}{2} + 2v + 3w = a' \qquad\qquad v = \frac{4n - m - 2a'}{3},$$
$$z + y + v + w + u = \mathrm{V} \qquad\qquad w' = a' - m,$$
$$n = (\mathrm{V} - b) + a' - (m + n).$$

Des calculs du même genre permettent de faire l'analyse d'autres carbures divers, tels que l'acétylène, l'allylène, le propylène, l'hydrure d'éthylène. Les résultats peuvent alors devenir de plus en plus incertains. On voit déjà, par les exemples que nous avons choisis, que le calcul est assez compliqué pour des mélanges relativement simples : avec les six gaz ci-dessus, on peut avoir des cas plus difficiles encore. Ainsi, avec le mélange d'oxygène et des quatre gaz combustibles, H, CO, C^2H^4, C^4H^4, on arrive, après avoir dosé directement l'oxygène par absorption, à quatre équations, qui sont insuffisantes pour la détermination

des quatre inconnues, l'une de ces équations rentrant dans les trois autres : on pourrait, il est vrai faire intervenir de nouvelles données, telles que la densité du mélange gazeux, comparée aux densités respectives de chacun des gaz constituants, ce qui fournit une nouvelle équation

$$D = xd_x + yd_y + zd_z + vd_v + wd_w,$$

le problème serait alors possible à résoudre algébriquement; mais, en pratique, la détermination eudiométrique de mélanges aussi complexes (et il n'est pas rare d'en rencontrer de plus complexes encore) est d'une extrême difficulté. En effet, chacune des déterminations, m, n, a, etc., est entachée d'une erreur : quelle que petite que soit cette erreur, elle n'est jamais nulle; or, il est facile de voir que, dans de tels calculs, de très petites variations sur les quantités mesurées, peuvent entraîner pour les inconnues des variations beaucoup plus grandes; et que, en prenant pour ces données numériques des valeurs très peu différentes de celles que l'on a trouvées expérimentalement, on peut obtenir pour la composition finale du mélange des résultats très différents et y trouver par exemple des gaz qui n'y existent pas. Il importe donc de discuter avec soin la limite possible des erreurs et surtout de ne pas négliger la vérification des équations de condition. Dans l'analyse des gaz, comme en général en chimie, il faut se défier des procédés expérimentaux dont le calcul nécessite la résolution d'un grand nombre d'équations à plusieurs inconnues : ces procédés sont plus séduisants sur le papier que faciles à mettre en œuvre.

Dans les exemples ci-dessus, nous avons supposé bien connue la composition qualitative des mélanges gazeux à analyser : la détermination eudiométrique de pareils mélanges devient encore beaucoup plus difficile lorsque cette composition est inconnue. La combustion peut, il est vrai, donner des indications utiles et exactes dans certains cas simples ; dans des cas qu'on suppose plus compliqués, on pourrait évidemment, pour trouver les gaz inconnus se servir des formules convenant aux mélanges les plus complexes : on trouverait alors des valeurs nulles pour les gaz qui n'existent réellement pas sans le mélange. Mais, nous le répétons, une pareille manière de procéder supposerait que les valeurs numériques trouvées expérimentalement sont absolument exactes; ce qui n'est point vrai en général. En procédant ainsi on s'exposerait donc à trouver des valeurs positives plus ou moins grandes pour des gaz que le mélange ne renfermerait pas en réalité.

En résumé, il est certain que l'analyse eudiométrique peut donner d'excellents résultats, dans quelques cas relativement simples, soit comme procédé de dosage, soit même comme moyen d'analyse qualitative. Ce genre de détermination est absolument indispensable pour le dosage de certains gaz, par exemple de l'hydrogène ou des carbures forméniques en présence de l'azote. Dans des séries d'expériences spéciales, toujours à peu près les mêmes où les conditions de combustion sont bien connues, comme étaient par exemple les expériences de Regnault sur les produits gazeux de la respiration, l'emploi de l'eudiomètre, qui permet une grande précision, peut trouver d'utiles applications. Aujourd'hui les réactifs absorbants sont devenus plus nombreux et leur mode

d'emploi est mieux étudié qu'autrefois; il y aura toujours avantage à ne jamais négliger les mesures par absorption, autant que les circonstances le permettront et à ne recourir à l'emploi de l'eudiomètre que s'il est impossible de faire autrement: ainsi dans la plupart des exemples de combustion eudiométriques rapportés plus haut, exemples que nous avons empruntés à Regnault, le dosage peut être effectué au moyen de réactifs absorbants convenables, et l'emploi judicieux de ces réactifs permet même d'élucider certaines questions beaucoup plus complexes que celles qui ont été résolues dans les exemples précédents. Nous rappellerons brièvement en terminant comment il faudrait s'y prendre pour analyser les mélanges en question par les méthodes d'absorption, combinées lorsqu'il est nécessaire, avec les méthodes eudiométriques:

1° *Oxygène et azote*. On absorbe l'oxygène par le pyrogallate de potasse.

2° *Hydrogène et azote*. La combustion eudiométrique est nécessaire.

3° *Hydrogène et oxygène*. Absorption de l'oxygène par le pyrogallate; vérification de la nature du résidu par combustion eudiométrique.

4° *Hydrogène, oxygène et azote*. Absorption de l'oxygène; dosage de l'hydrogène par combustion eudiométrique après addition d'oxygène.

5° *Oxygène, oxyde de carbone*. Absorption de l'oxygène par le pyrogallate; absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide.

6° *Azote et oxyde de carbone*. Absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide.

7° *Hydrogène, oxyde de carbone*. Absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux; vérification de la nature du résidu par combustion après addition d'oxygène.

8° *Azote, oxygène, oxyde de carbone*. Absorption de l'oxygène par le pyrogallate; absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide.

9° *Azote, oxygène, hydrogène, oxyde de carbone*. Absorption de l'oxygène; absorption de l'oxyde de carbone; dosage de l'hydrogène par combustion en présence d'un excès d'oxygène; absorption de l'oxygène dans le résidu de la combustion, mesure du résidu d'azote.

10° *Hydrogène et formène*. Ici la combustion eudiométrique, suivie de la mesure de l'acide carbonique formé, est indispensable; on peut néanmoins évaluer approximativement la dose du formène en le dissolvant dans l'alcool absolu.

12° *Oxyde de carbone et formène*. Absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide; analyse par combustion du résidu de formène.

13° *Azote, oxygène, formène*. Absorption de l'oxygène; combustion du formène après addition d'oxygène; absorption de l'acide carbonique produit; mesure du résidu d'azote.

14° *Azote, formène, hydrogène*. Absorption de l'oxygène; combustion du formène et de l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène; absorption de l'acide carbonique et mesure du résidu d'azote.

15° *Azote, oxyde de carbone, hydrogène, formène et oxygène*. Absorption de l'oxygène; absorption de l'oxyde de carbone; combustion de l'hydrogène et du formène après addition d'oxygène; absorption de l'acide carbonique; mesure du résidu.

16° *Oxygène et éthylène.* Absorption de l'oxygène par le pyrogallate ; absorption de l'éthylène par le brome.

17° *Hydrogène et éthylène.* Absorption de l'éthylène par le brome; combustion de l'hydrogène.

18° *Éthylène et oxyde de carbone.* Absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ; absorption de l'éthylène par le brome.

19° *Formène et éthylène.* Absorption de l'éthylène par le brome ; combustion du formène par l'oxygène.

20° *Hydrogène, formène, éthylène.* Absorption de l'éthylène par le brome; combustion de l'hydrogène et du formène par l'oxygène; absorption de l'acide carbonique produit.

21° *Oxygène, formène, éthylène.* Absorption de l'oxygène par le pyrogallate; absorption de l'éthylène par le brome; combustion du formène.

22° *Azote, formène, éthylène.* Absorption de l'éthylène par le brome; combustion du formène par l'oxygène; absorption de l'acide carbonique; mesure du résidu d'azote.

23° *Azote, oxygène, formène, éthylène.* Absorption de l'oxygène ; absorption de l'éthylène, combustion du formène, etc.

24° *Oxygène, hydrogène, formène, éthylène.* Absorption de l'oxygène; absorption de l'éthylène; combustion de l'hydrogène et du formène; absorption de l'acide carbonique. Ce mélange, facile à résoudre, par l'emploi des réactifs absorbants, combinés avec l'eudiométrie, présente, au contraire, comme nous l'avons vu, de grandes difficultés, par l'emploi des réactions eudiométriques seules.

25° *Oxygène, oxyde de carbone, formène, éthylène.* Absorption de l'oxygène; absorption de l'oxyde de carbone; absorption de l'éthylène; combustion du formène; absorption de l'acide carbonique.

26° *Azote, oxygène, oxyde de carbone, formène, éthylène.* Même méthode ; mesure du résidu.

Nous avons cité d'autres exemples du même genre en traitant de la séparation des carbures pyrogénés (p. 106).

On remarquera que dans les exemples qui précèdent, il n'est guère question des gaz combustibles non carbonés, tels que l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène sélénié, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène silicié, l'oxysulfure de carbone, etc. C'est, qu'en effet, ces divers gaz peuvent en général être dosés par l'emploi des réactifs absorbants, tandis que leur combustion eudiométrique complète est fort difficile : par exemple, la combustion de l'hydrogène phosphoré dans l'oxygène, ne produit pas exclusivement de l'acide phosphorique et de l'eau, mais un mélange d'acides oxygénés du phosphore accompagnés d'un dépôt de phosphore ; de même, l'hydrogène silicié brûlant dans l'oxygène donne naissance à un dépôt plus ou moins abondant de silicium, mêlé de silice. La combustion de l'hydrogène sulfuré et celle de l'oxysulfure de carbone serait plus facile, mais donnerait lieu cependant à bien des inexactitudes. Parmi les autres gaz combustibles dont le dosage eudiométrique est incertain, citons encore l'ammoniaque qui ne brûle que difficilement et les méthylamines ou éthy-

lamines; il se forme, en effet, pendant la combustion de ces corps, des doses plus ou moins considérables d'acides hypoazotique et cyanhydrique. Il convient donc de réserver l'emploi de l'eudiomètre, au dosage de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène. Encore, pour obtenir avec ces gaz des combustions complètes, faut-il observer certaines précautions. Nous avons signalé plus haut les difficultés qui se présentent lorsqu'il s'agit de faire brûler dans l'oxygène un gaz combustible, en présence d'un grand excès de gaz inerte, que ce gaz inerte soit lui-même un gaz étranger comme l'azote ou l'acide carbonique, ou qu'il soit constitué par l'un des deux gaz combustible ou comburant en excès. Nous allons, dans le paragraphe suivant, rappeler les conditions spéciales dans lesquelles les combustions eudiométriques cessent de pouvoir se produire ou se produisent incomplètement.

DES LIMITES DE COMBUSTION

1. Gay-Lussac et A. de Humboldt ont constaté, depuis longtemps que 100 volumes d'hydrogène détonent et brûlent complètement dans l'eudiomètre en présence d'une quantité d'oxygène comprise entre 50 et 900 volumes. Avec 950 d'oxygène pour 100 d'hydrogène, la combustion n'est plus complète; c'est ce qui résulte des nombres ci-dessous :

Volume d'hydrogène.	Volume d'oxygène.	Volume de gaz disparu.
100	50 à 900	146
100	950	68
100	1000	55
100	1200	24
100	1400	14
100	1600	0

Il ne faut pas croire d'ailleurs, que l'hydrogène, parce qu'il est considérablement dilué d'oxygène, cesse de pouvoir entrer en combinaison avec ce gaz; en effet, si au lieu d'une seule étincelle, on en fait passer un grand nombre, la combinaison a lieu peu à peu et finit par devenir complète. Le défaut de combinaison dans le premier cas, tient seulement à l'obstacle que présente la masse inerte du gaz à la propagation de la combustion.

M. Schutzemberger a repris l'étude de ces faits et observé des nombres un peu différents de ceux qui sont mentionnés plus haut; ainsi des mélanges de 100 d'hydrogène avec 800, 850, 900 et 950 d'oxygène se comportent à peu près de même, c'est-à-dire ne détonent pas, ou détonent partiellement, seulement vers la partie supérieure du tube, là où jaillit l'étincelle. Le résultat dépend d'ailleurs de certaines conditions, telles que le diamètre des eudiomètres, la longueur et la pression des colonnes gazeuses.

Quand la combustion n'est que partielle, on observe que la dose d'hydrogène brûlée est dans un rapport simple avec la quantité totale d'hydrogène; elle est, par exemple, le quart, le tiers, ou la moitié de ce volume. Ce fait s'explique par la production de nœuds qui partagent la colonne gazeuse en un certain nombre

de parties, au delà desquelles la combustion cesse de se propager; on vérifie cette explication par l'observation du dépôt de rosée formé sur les tubes qui, en effet, ne sont humides que sur le quart, le tiers, ou la moitié de leur longueur. Rappelons aussi les expériences de M. Neyreneuf, qui a démontré plus nettement encore la production de ce mouvement vibratoire, en faisant détoner des mélanges d'hydrogène et d'air dans de longs tubes intérieurement enduits de paraffine. Il se forme par la fusion de la paraffine, aux endroits où la flamme a été directement en contact, des anneaux réguliers qui attestent l'existence du mouvement vibratoire (fig. 88).

Fig. 88.

Les expériences de M. Schutzemberger ont été faites avec des eudiomètres de 76 centimètres, portant à la partie supérieure des fils de platine soudés, dont l'écartement était de 2 à 3 millimètres; ces eudiomètres plongeaient dans une cuve profonde qui permettait de faire varier à volonté la pression. En maintenant la pression invariable et en modifiant la longueur de la colonne gazeuse, on observe que la combustion tantôt se propage dans toute la masse, tantôt s'arrête à une certaine limite ; au delà d'une certaine longueur de gaz, la combustion cesse de se propager. Il y a pour chaque pression une longueur limite à partir de laquelle la propagation n'a plus lieu. Si l'on prend pour abscisses les pressions, et pour ordonnées les longueurs limites, on obtient une courbe $b\,t\,a$ (fig. 89), qui, s'écartant d'abord de l'axe des x à mesure que la pression augmente, s'en rapproche ensuite après avoir passé par un maximum qui correspond à peu près à la pression 50 centimètres, pour le mélange 900 v. O et 100 vol. H. Il suit de là

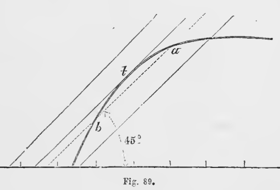


Fig. 89.

que si l'on brûle successivement dans un eudiomètre des quantités croissantes de mélange gazeux, ce qui fait varier à la fois la longueur de la colonne et la pression, la propagation de la combustion devra avoir lieu pour toutes les pressions qui seront plus petites que les ordonnées de la courbe pour la pression correspondante. La ligne des longueurs effectives est une droite inclinée à 45° sur l'axe des x, qui coupe la courbe aux points a et b, entre lesquels la combustion peut se propager ; au-dessus et au-dessous, il n'y a point de propagation. Si l'on augmente la longueur de l'eudiomètre, les deux points a et b doivent se rapprocher, car l'allongement du tube a pour effet d'éloigner la droite des longueurs effectives parallèlement à elle-même, tandis que la courbe ne change pas de place ; pour un tube d'une longueur convenable, ces deux points se confondraient en un seul, t ; avec un tel tube, il n'y aurait donc

qu'une seule longueur de colonne gazeuse qui permît la propagation. Ces conséquences sont vérifiées par l'expérience.

Les variations des autres circonstances : température ambiante, diamètre du tube, composition du mélange entre certaines limites (800 à 950 d'oxygène pour 100 d'hydrogène), semblent n'avoir qu'une influence secondaire, en déplaçant un peu les points singuliers.

Quand il s'agit de gaz combustibles autres que l'hydrogène, renfermant deux ou plusieurs éléments susceptibles de se combiner à l'oxygène, les phénomènes deviennent beaucoup plus complexes. Il faut alors tenir compte de circonstances diverses : inégale combustibilité des éléments, partage de l'oxygène entre eux, décomposition progressive du gaz, et influence secondaire des éléments combustibles sur les produits d'une première réaction.

Prenons pour exemple un carbure d'hydrogène, le formène. Les mélanges de formène et d'oxygène ne brûlent que dans certaines limites de composition. La limite jusqu'à laquelle on peut pousser l'excès d'oxygène est plus éloignée qu'avec l'hydrogène; ainsi un mélange de 950 d'oxygène et de 100 de formène brûle encore; mais, avec ce gaz, la pression et la longueur de la colonne gazeuse paraissent être sans influence.

En diminuant au contraire le volume de l'oxygène, on rencontre, pour chaque carbure, une limite à laquelle la combustion ne se propage plus; un mélange à volumes égaux d'oxygène et de formène détone encore entièrement. Avec moins d'oxygène, l'action de l'étincelle n'est plus que partielle, et le mélange gazeux enflammé à l'extrémité d'une éprouvette se consume lentement comme le ferait le carbure seul ou mélangé d'azote.

Rappelons encore les limites de combustion indiquées par M. Coquillion (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 709), pour les mélanges de gaz des marais et d'air. Avec 1 de formène et 5 d'air, l'étincelle ne produit rien ; avec 1 de formène et 6 d'air l'explosion a lieu par petites saccades ; c'est la première limite produisant l'explosion avec excès de C^2H^4 ; avec 7, 8 ou 9 d'air, l'explosion a lieu nettement et se produit encore avec 12, 13, 14, 15 d'air, mais en s'affaiblissant ; pour 16 parties d'air on atteint la seconde limite avec excès d'oxygène au delà de laquelle l'explosion cesse de se produire.

Le gaz oléfiant présente les mêmes caractères : avec l'hydrure d'éthylène, le mélange limite est à peu près formé de 3 volumes d'oxygène, pour 2 volumes de carbure ; avec l'acétylène, 1 volume d'oxygène et 2 volumes de carbure. Ces chiffres montrent que la limite de propagation correspond à une dose d'oxygène moindre que celle qui est nécessaire pour brûler tout l'hydrogène du carbure. En effet, on a :

$$\underbrace{C^2H^4}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{O^4}_{4\ \text{vol.}}; \quad \underbrace{C^4H^4}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{O^4}_{4\ \text{vol.}}; \quad \underbrace{C^4H^6}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{O^6}_{6\ \text{vol.}}; \quad \underbrace{C^4H^2}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{O^2}_{2\ \text{vol.}}$$

D'après cela, on peut prévoir qu'un mélange isomère de l'éthylène, tel que celui formé par volumes égaux d'acétylène et d'hydrure d'éthylène ($C^4H^2 + C^4H^6 = 2C^4H^4$), devra présenter la même limite que l'éthylène. C'est ce qui a lieu en effet.

Comme nous l'avons dit à propos de l'hydrogène, lorsque l'étincelle ne détermine pas l'inflammation totale dans un mélange d'oxygène et d'hydrocarbure, l'oxydation complète peut cependant être produite au moyen d'une série prolongée d'étincelles, soit encore au moyen d'un fil de platine et de palladium rougi par un courant électrique.

2. Partage de l'oxygène entre deux gaz combustibles. — En brûlant des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, Bunsen avait cru observer que l'oxygène se partage entre les deux gaz combustibles suivant un rapport de volume simple : en d'autres termes, si la proportion de l'un des gaz varie, le rapport de l'oxygène et à l'autre restant constant, le partage de l'oxygène entre les deux se fait suivant la même loi jusqu'à une certaine limite, pour laquelle il prend brusquement une autre valeur simple, les rapports entre les quantités d'oxygène étant entre elles, par exemple, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3.

Des travaux plus récents de Horstmann contredisent ces résultats : Si l'on ajoute à un mélange constant d'hydrogène et d'oxyde de carbone des quantités croissantes d'oxygène, l'acide carbonique et l'eau produits sont en proportions variables d'une manière continue et non par sauts brusques, comme le dit Bunsen : mêmes résultats lorsqu'on mélange de l'oxyde de carbone et du gaz de la pile : Le rapport entre les deux produits gazeux de la combustion varie sans sauts brusques, par exemple de $\frac{0,8}{1}$ à $\frac{4,5}{1}$, lorsque le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone passe lui-même de $\frac{0,25}{1}$ à $\frac{2,33}{1}$. La loi de partage peut, en réalité, s'énoncer ainsi dans ce cas : Le rapport entre la vapeur d'eau et l'acide carbonique produits, est égal au rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone non brûlés, multiplié par un coefficient indépendant des proportions des deux combustibles, mais variable avec la quantité d'oxygène ajoutée au mélange. Soit m la vapeur d'eau, n l'acide carbonique, p l'hydrogène restant, q l'oxyde de carbone restant, on a : $\frac{m}{n} = a \times \frac{p}{q}$, a variant de 4,0 à 6,4, suivant la quantité d'oxygène.

Ces lois s'appliqueraient sans doute à l'étude de gaz combustibles autres que l'oxyde de carbone et l'hydrogène, mais avec des coefficients différents.

3. Au point de vue de la pratique des analyses eudiométriques, l'étude des limites de combustion nous montre quelles précautions sont à prendre lorsqu'on veut obtenir des résultats précis : il faut que la proportion d'oxygène soit un peu plus grande que celle qui serait strictement nécessaire pour une combustion totale. Un trop grand excès d'oxygène peut empêcher la combustion, tout comme le ferait un gaz inerte, de l'azote par exemple : en d'autres termes, la combustion se fait sûrement lorsqu'on connaît à peu près d'avance la composition du mélange sur lequel on doit opérer. On est donc souvent obligé de faire une expérience préliminaire qui donne une première indication, et après laquelle on vérifie, au moyen du pyrogallate, si la dose d'oxygène était beaucoup trop grande. On modifie cette dose en conséquence, lorsqu'on fait l'expérience définitive. Lorsque le gaz inerte est de l'azote, il convient alors d'ajouter un

excès de gaz de la pile, de manière à diminuer le rapport entre le gaz inerte et les gaz combustibles.

La présence de l'azote peut entraîner d'ailleurs d'autres erreurs qu'il est important de signaler : en effet, pendant la combustion du mélange tonnant, une partie de l'azote entre quelquefois en combinaison avec l'oxygène et produit de l'acide nitrique. Ainsi, d'après Bunsen, lorsqu'on fait détoner un mélange d'azote et d'oxygène avec quatre ou cinq parties de gaz de la pile, il se forme une dose considérable d'acide nitrique ; le mercure est attaqué (avec dégagement de bioxyde d'azote), et se recouvre de cristaux de nitrate de mercure. Bien que l'oxydation de l'azote ne soit jamais complète, une grande partie de ce gaz peut se combiner à l'oxygène, comme le montre le tableau suivant :

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Air employé	275,2	0,4779	17,5	123,62
+ Gaz de la pile	298,3	0,5006	17,7	140,24
Pas d'explosion	298,3	0,5006	17,7	140,24
+ Gaz de la pile	319,0	0,5210	17,7	156,09
Après l'explosion	274,7	0,4784	17,2	123,64
+ Gaz de la pile	331,1	0,5344	17,2	166,47
Après l'explosion	272,1	0.4821	16,3	123,80
+ gaz de la pile	341,6	0,5521	16,3	177,67
Après l'explosion	272,1	0,4824	16,7	123,70
Air employé	278,6	0,4895	16,7	128,52
+ Gaz de la pile	361,0	0,5711	16,9	194.22
Après l'explosion	278,6	0,4896	16,9	128,50
+ Gaz de la pile	379,8	0,5912	17,3	211,17
Après l'explosion	278,0	0,4899	16,6	128,40
Air employé	285,9	0,4985	16,4	134,45
+ Gaz de la pile	409,7	0,6225	16,7	240,35
Après l'explosion	285,2	0,4976	16,8	133,70
+ Gaz de la pile	435.2	0,6488	16,8	266,00
Après l'explosion	281.0	0,4921	16,7	130,32
Air employé	169,1	0,4407	6,3	72,84
+ Gaz de la pile	378,5	0,6483	6,7	239,51
Après l'explosion	153,4	0,4342	6,5	65,06

D'après ces expériences, on voit que 100 vol. d'air et 13,45 de gaz de la pile ne détonent plus, et que 100 vol. d'air avec

26,26	volumes de gaz de la pile,	détonent et laissent pour	résidu	100vol,02
34,66	—	—	—	100 ,15
43,72	—	—	—	100 ,07
51,12	—	—	—	99 ,98
64,31	—	—	—	99 ,90
78,76	—	—	—	99 ,43
97,84	—	—	—	96 ,92
226,04	—	—	—	88 ,56

Ces expériences montrent combien il est important d'éviter dans les combustions eudiométriques, en présence de l'azote, la production possible de l'acide azotique. Selon Bunsen, l'irrégularité et l'incertitude des anciens résultats d'analyses eudiométriques proviennent très souvent de ce qu'on n'a pas tenu compte de cette circonstance : on évite presque entièrement ces causes d'erreur en n'employant jamais plus de 24 à 26 vol. de gaz combustibles pour 100 de gaz incombustibles; on peut, après avoir fait brûler par exemple de l'hydrogène, calculer le rapport entre l'azote qui reste et le gaz brûlé; si ce rapport est plus petit que 6 : 1, on répète l'analyse avec un excès d'air suffisant pour que le rapport devienne égal ou supérieur au précédent. Dans le cas contraire, c'est-à-dire quand l'hydrogène est très peu abondant relativement à l'azote, on ajoute du gaz de la pile en dose suffisante pour retomber dans les limites de combustibilité complète.

Ces observations s'appliquent encore lorsqu'on a à brûler, en présence de l'azote, un carbure tel que le gaz des marais. Dans ce cas, il faut, pour éviter la formation de l'acide nitrique, diluer le mélange d'une dose encore plus grande d'air atmosphérique. 10 à 12 volumes d'air pour 2 volumes de gaz des marais suffisent pour qu'on soit sûr d'obtenir un résultat exact. Si la dilution devient telle que l'inflammation n'ait plus lieu, on ajoute du gaz de la pile en quantité convenable.

COMBUSTIONS EUDIOMÉTRIQUES EN PRÉSENCE D'UN FIL DE PLATINE OU DE PALLADIUM ROUGI

Lorsqu'un mélange de gaz tonnant est en contact avec un fil de platine rougi sous l'influence d'un courant électrique, si la température du fil est suffisante, on obtient une explosion comme avec l'étincelle. Cependant, dans certaines conditions, on peut déterminer des combustions plus lentes sans explosions. D'après M. Coquillion (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 394), le fil de palladium convient mieux que le fil de platine à ces expériences; M. Coquillion a appliqué ces propriétés du fil de palladium à la construction d'instruments désignés sous le nom de *grisoumètres*, destinés au dosage des hydrocarbures et, en particulier, du formène mélangé de grandes quantités d'air, tel qu'on le recueille dans l'atmosphère des mines de houille (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 458; p. 1505) (Pour la description de ces appareils, nous renvoyons le lecteur à la page 214).

Le fil de platine rougi par la pile, détermine souvent des explosions brusques, qui ne se produisent point avec le fil de palladium. Dans le mélange tonnant d'oxygène et d'hydrogène, le fil de palladium, comme le fil de platine, produit une explosion brusque. Avec les hydrocarbures, le platine peut remplacer le palladium lorsque le mélange est suffisamment dilué de gaz inerte.

Lorsque le fil de palladium est porté au rouge blanc dans une atmosphère hydrocarbonée, sans oxygène, on observe, après refroidissement, une augmentation de volume considérable. Les portions les moins échauffées du fil se

recouvrent d'un dépôt de charbon pulvérulent, et l'hydrogène est mis en liberté. Le fil de platine décompose aussi les hydrocarbures, mais plus difficilement.

Les expériences de dosage, au moyen du fil de palladium, peuvent être faites à l'aide de différents dispositifs ; on peut les réaliser par exemple dans l'appareil Doyère : il suffit d'introduire dans le tube gradué qui contient le mélange gazeux, un petit tube capillaire en U portant la spirale de palladium ; on y fait passer le courant, et en diminuant ou allongeant la longueur du fil, on fait à volonté varier l'incandescence. En opérant dans ces conditions, on observe d'abord une faible diminution de volume qui se produit même dans l'air seul et qui est due à l'oxydation du palladium ; la couche d'oxyde formée se détruit d'ailleurs au rouge blanc, et le gaz reprend son volume primitif. La combustion des carbures doit donc s'effectuer à une température très élevée.

Voici par exemple deux analyses de mélanges de gaz des marais et d'air.

	I.	II.
C^2H^4	1,3	1,68
Air	85,75	19,8
	87,05	21,5
Volume employé	20,2	21,5
Après l'action du palladium	19,6	18,12
Résidu calculé	19,6	18,16
Après l'absorption par la potasse	19,3	16,4
Résidu calculé	19,3	16,48

L'acétylène et l'éthylène mêlés d'oxygène, brûlant ainsi au contact du fil de palladium, donnent de même des résultats conformes à la théorie ; cependant avec ces derniers gaz, il se produits des soubresauts qui n'ont point lieu avec le formène (*Comptes rendus*, t. LXXXV).

Si l'on répète les mêmes expériences en présence de la vapeur d'eau, le volume du formène au lieu de doubler comme l'indique la décomposition

$$\underbrace{C^2H^4}_{4\ \text{vol.}} = C^2 + \underbrace{H^4}_{8\ \text{vol.}},$$

devient quadruple. Celui de l'éthylène, dans les mêmes conditions, devient sextuple : tout le carbone de ces gaz passe à l'état d'oxyde de carbone, tandis que l'hydrogène de l'eau et celui du carbure sont mis en liberté ; c'est ce qu'expriment les formules suivantes :

$$\underbrace{C^2H^4}_{4\ \text{vol.}} + 2HO = \underbrace{C^2O^2}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{H^6}_{12\ \text{vol.}}$$

$$\underbrace{C^4H^4}_{4\ \text{vol.}} + 4HO = \underbrace{2C^2O^2}_{8\ \text{vol.}} + \underbrace{H^8}_{16\ \text{vol.}}$$

Cette transformation des carbures d'hydrogène s'opère aussi bien lorsqu'ils sont mélangés d'azote, d'oxyde de carbone ou d'hydrogène. Dans le cas où le

gaz est mêlé d'oxygène en proportion insuffisante pour produire la combustion complète, il y a formation d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Quand l'oxygène diminue, c'est l'oxyde de carbone qui augmente; dans le cas contraire, c'est l'acide carbonique. Avec 12 volumes d'oxygène et 8 de formène, la réaction est sensiblement représentée par la formule :

$$2C^2H^4 + O^{12} = 2CO + 6HO + H^2,$$

comme le montre l'analyse suivante :

Air	60
Formène	8
Après l'action du palladium	56
Après l'absorption de CO^2 par KO	52
Après l'absorption de CO par Cu^2Cl	48

Si la proportion de carbure augmente, l'oxygène restant constant, la combustion a lieu en deux phases : dans la première, le carbure se brûle partiellement suivant la réaction précédente; dans la seconde, le carbure non brûlé se décompose en présence de la vapeur d'eau. Ainsi avec volumes égaux de formène et d'oxygène, on a sensiblement :

1re phase : $2C^2H^4 + O^{12} = C^2O^2 + C^2O^4 + H^2 + 6HO$
2e phase : $C^2H^4 + 2HO = C^2O^2 + H^2$.

L'éthylène conduit à des résultats analogues, mais moins nets.

Les résultats sont les mêmes lorsqu'on remplace le palladium par un fil de platine (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1197).

Ces réactions confirment les expériences de M. Schutzemberger qui a montré que l'action de l'étincelle électrique sur les carbures en présences de l'eau peut donner lieu à la formation d'oxyde de carbone.

Le fil de platine rougi agit également sur l'oxyde de carbone en présence de la vapeur d'eau :

$$C^2O^2 + 2HO = C^2O^4 + H^2.$$

Il s'établit un équilibre limité par la formation simultanée de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Ainsi avec 100 volumes d'oxyde de carbone, on obtient une augmentation de 30 volumes. L'équilibre se trouve donc atteint lorsque la composition est la suivante :

C^2O^4	30
H^2	30
C^2O^2	70
	130

CHAPITRE VI

MÉTHODES ET APPAREILS DE MESURE

Nous nous sommes borné jusqu'ici à la description des procédés sommaires d'analyse, ceux qu'on emploie couramment, et qui n'exigent aucun appareil spécial ; il est souvent utile de recourir à des instruments de mesure plus précis : nous allons passer en revue les principaux de ces instruments, qui sont nombreux et basés sur des principes divers.

Méthodes de Bunsen.

Dans la méthode gazométrique, de Bunsen, les diverses opérations, mesures du gaz, actions des réactifs, combustions, se font dans un tube gradué unique, où le gaz reste constamment enfermé ; par suite, la difficulté de cette méthode consiste, comme nous le verrons, à préparer des réactifs sous forme solide, pouvant être introduits dans le gaz et retirés *complètement* de manière à permettre des lectures exactes.

L'appareil de Bunsen, entre des mains exercées, fournit d'excellents résultats ; et, dans certains cas, il pourra être employé de préférence à tout autre système. Dans l'analyse des mélanges compliqués, on préfèrera généralement recourir à d'autres appareils, moins simples, il est vrai, mais se prêtant mieux aux manipulations multiples qu'exige l'emploi des réactifs absorbants.

La description de cette méthode, des appareils, des procédés de graduation et de lectures, du mode d'emploi des réactifs, est consignée avec détails dans le livre de Bunsen, auquel nous allons faire de nombreux emprunts (*Gazometrische Methoden*, von R. Bunsen ; Vieveg, 1877, Braunschweig ; *Méthodes gazométriques* de Bunsen, traduit par Th. Schneider, Masson, 1858, Paris).

1. La figure 90 représente l'ensemble des appareils employés par Bunsen ; ces appareils se composent principalement d'un tube gradué reposant sur sa cuve à mercure, d'un baromètre, d'un viseur pour les lectures, et d'une bobine d'induction pour faire passer l'étincelle.

Les opérations doivent se faire dans un local autant que possible à l'abri

des variations brusques de température. Une pièce éloignée de tout endroit chauffé, entourée de murs épais, exposée au nord, est la plus convenable.

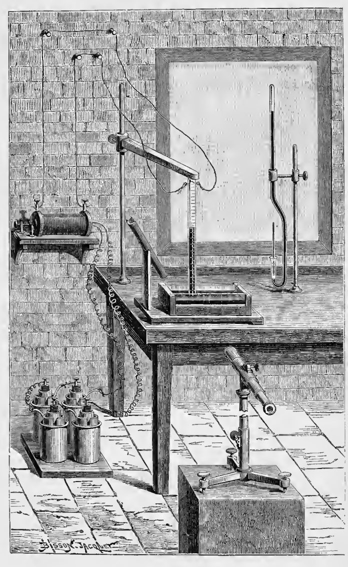


Fig. 90.

La cuve à mercure et les divers autres instruments sont placés sur une table munie de rebords; un tuyau, par où s'écoule le mercure répandu pendant les opérations, est scellé dans la table. Deux montants en bois, portant des bras articulés, permettent de soutenir dans diverses positions l'eudiomètre et le baromètre.

La cuve à mercure creusée dans un bloc de bois est longue de $0^m,35$, et large de $0^m,08$ environ. Les parois latérales sont constituées par de fortes glaces (fig. 91). Sur la planche servant de base à cette cuve, est fixé un support à rigole inclinée où s'appuie le tube eudiométrique. Une cuve plus grande est quelquefois employée pour faire les transvasements.

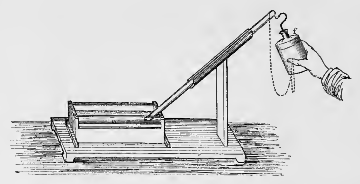


Fig. 91.

2. Tubes eudiométriques. — Voici maintenant le détail des précautions conseillées par Bunsen pour la construction des tubes gradués ou eudiomètres, qui constituent les pièces fondamentales de tout le système.

Les figures 92, 93, 94, etc., représentent trois de ces tubes. Le tube (fig. 92) a environ 25^{cc} de long, 2^{cc} de diamètre, et sa capacité est de 60^{cc}. L'extrémité inférieure en est recourbée et porte un bec destiné à faciliter les transvasements. Le tube de la figure 93 a les mêmes dimensions que le précédent, mais se termine par un renflement, en forme de petite cornue, servant à contenir des réactifs absorbants. Le troisième tube (fig. 94) est d'une longueur de $0^m,50$ à $0^m,60$, d'un diamètre de $0^m,02$, et d'une capacité d'environ 160^{cc}. Il est construit en verre assez épais, de $0^m,002$ environ : ce tube est celui dont on se sert le plus fréquemment. Deux autres tubes semblables plus longs et d'un diamètre légèrement supérieur pourront être employés dans quelques cas où il sera nécessaire d'opérer sur des volumes de 500^{cc} environ.

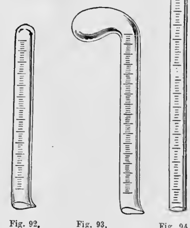


Fig. 92. Fig. 93. Fig. 94.

Ces tubes ont à leur partie supérieure des fils de platine scellés; on recourbe ces fils à l'intérieur de manière à les appliquer exactement sur les parois du verre, en laissant entre les extrémités une distance de 1 ou 2 mil-

limètres : cette disposition des fils de platine permet un nettoyage du tube plus facile que dans le cas où les fils sont fixés en regard l'un de l'autre sur un même diamètre du tube.

Avant de commencer la division de l'eudiomètre, il est bon de vérifier que les soudures de ces fils de platine sont hermétiques : on s'en assure en remplissant l'eudiomètre de mercure, on le retourne sur la cuve, et on choque légèrement la base du tube contre le fond de la cuve : Il se produit ainsi des vides momentanés, et si la soudure des fils n'est pas parfaite, on voit à chaque secousse une petite bulle d'air sortir le long du fil et gagner le sommet du tube.

Fig. 95.

3. Graduation. — Pour graduer le tube eudiométrique, Bunsen recommande le procédé suivant, qui peut s'appliquer à la construction de beaucoup d'autres instruments analogues, lorsqu'on possède un premier tube étalon.

Dans la rigole *aa* d'une table (fig. 95) se trouve un tube divisé *bb* servant d'étalon; il est maintenu par une mince règle de laiton appliquée contre la division par le moyen des vis *c*, qui laissent cependant le tube faire saillie en partie contre le bord de la règle. Le tube *dd* est celui qui doit recevoir la nouvelle division; on le fixe dans la rigole à l'aide de deux règles *e*, qui laissent la surface du tube à découvert sur une largeur de quelques millimètres. Ce tube est enduit d'une couche de cire.

Pour rapporter la division du tube étalon sur le tube *dd*, on se sert d'une sorte de compas formé d'une canne portant à l'une de ses extrémités une lame de canif, à l'autre une pointe qu'on applique successivement dans les divisions du tube étalon. Par une manœuvre que l'inspection de la figure fait aisément comprendre, on arrive en fort peu de temps, à tracer avec exactitude dans la cire du tube à diviser, des traits correspondant à chacun des traits du tube étalon sur lesquels s'appuie la pointe. En se laissant guider par le toucher et par l'ouïe, on fait passer cette pointe d'une division à l'autre assez rapidement

pour tracer sur la cire du tube *dd* plus de cinquante divisions correspondantes en une minute. Les traits prolongés, par lesquels on marque généralement les demi-centimètres, et les chiffres entiers s'obtiennent par des entailles pratiquées dans le bord de l'une des règles, qu'on a soin, au début du travail, de mettre en coïncidence avec les divisions correspondantes du tube étalon. Pour éviter que le contact des règles mette à nu, près des divisions, des portions de la cire où l'acide fluorhydrique exercerait plus tard son action, on soude sur chacune de ces règles, à quelques millimètres de leur bord, une bande métallique mince qui s'applique contre le tube à une petite distance de la division, à une place où la cire peut être découverte sans inconvénient.

La division une fois tracée sur cire est gravée dans le verre, à l'aide de l'acide fluorhydrique gazeux, qu'on prépare dans une cuve rectangulaire de plomb, par l'action de l'acide sulfurique sur le spath fluor pulvérisé. Il faut, comme on sait, employer un grand excès d'acide sulfurique, pour obtenir un gaz fluorhydrique bien exempt de vapeur d'eau. Les divisions sont plus belles lorsqu'on ne chauffe pas le mélange; mais l'opération dure quelques heures au lieu de quelques minutes.

L'eudiomètre est donc ainsi gradué en parties d'égales longueurs.

Les tubes de verre n'étant jamais régulièrement cylindriques, il convient maintenant de déterminer par des mesures directes, les longueurs qu'occupent dans le tube des volumes égaux de mercure, et de fixer par là les capacités correspondant aux divers intervalles de la division.

On peut opérer ce jaugeage, et tous les jaugeages analogues, en procédant comme il suit :



Fig. 96.

Le tube est placé verticalement, la partie fermée reposant sur la table; on y verse un certain volume de mercure mesuré dans une jauge, dont la capacité représente à peu près vingt divisions de l'eudiomètre. Cette jauge est formée (fig. 96) par un morceau de tube *a*, fermé à un bout et porté par un manche de bois; on la remplit entièrement avec du mercure s'écoulant du tube B. Sur l'ouverture rodée de cette jauge s'applique une plaque rodée, à l'aide de laquelle on fait tomber le mercure en excès qui forme au-dessous du bord une surface convexe; la jauge étant ainsi exactement remplie, on la déverse dans le tube eudiométrique; on rassemble avec soin les bulles de mercure qui ont pu s'attacher aux parois du verre, et on chasse par des mouvements convenables les bulles d'air interposées entre le verre et le mercure. On lit alors, à

l'aide d'une lunette, le niveau occupé par le sommet du mercure dans le tube ; on recommence ensuite à remplir la jauge, on déverse la nouvelle dose de mercure, on lit le nouveau volume, et ainsi de suite. Supposons que par ces lectures successives, on ait trouvé que (fig. 97) :

le 1er	niveau *b*	du mercure	correspond	à la division	23,3
le 2e	*c*	—	—		44,0
le 3e	*d*	—	—		64,4
le 4e	*e*	—	—		84,4

il en résulte que le même volume de mercure occupe entre *b* et *c* le volume 20,7, entre *c* et *d* le volume 20,4, entre *d* et *e* le volume 20,0.

Représentons arbitrairement ce volume de mercure par 20,7, le plus grand des intervalles observés ; les diverses divisions correspondent alors :

23,3	au volume	$1 \times 20{,}7 = 20{,}7$
44,0	—	$2 \times 20{,}7 = 41{,}4$
64,4	—	$3 \times 20{,}7 = 62{,}1$
84,4	—	$4 \times 20{,}7 = 82{,}8$

D'autre part, entre l'intervalle *c* et *d*, 20,7 volumes correspondent à 20,0 divisions ; chaque division de cet intervalle représente donc le volume $\frac{20{,}7}{20{,}0}$, soit 1,035, et chaque dixième de division 0,1035. On trouverait de la même manière les volumes correspondant aux divisions et aux dixièmes de division pour les autres intervalles, soit :

$$\text{Pour l'intervalle de } \frac{20{,}7}{20{,}4} = 1{,}0147, \text{ et } 0{,}10147,$$

$$\text{Pour l'intervalle de } \frac{20{,}7}{20{,}7} = 1{,}0000, \text{ et } 0{,}10000.$$

Les résultats ainsi obtenus peuvent être représentés par un tableau analogue à celui-ci dans lequel les colonnes I indiquent les divisions lues sur le tube, et les colonnes II les volumes correspondants qu'il leur faut substituer.

Fig. 97.

I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0	»	17	»	34	31,40	51	48,50	68	65,84
1	»	18	»	35	32,40	52	49,52	69	66,88
2	»	19	»	36	33,40	53	50,53	70	67,91
3	»	20	»	37	34,40	54	51,55	71	68,95
4	»	21	»	38	35,40	55	52,56	72	69,98
5	»	22	»	39	36,40	56	53,58	73	71,02
6	»	23	20,40	40	37,40	57	54 59	74	72,05
7	»	24	21,40	41	38,40	58	55,60	75	73,09
8	»	25	22,40	42	39,40	59	56,62	76	74,12
9	»	26	23,40	43	40,40	60	57,63	77	75,16
10	»	27	24,40	44	41,40	61	58,65	78	76,19
11	»	28	25,40	45	42,41	62	59,66	79	77,22
12	»	29	26,40	46	43,43	63	60,68	80	78,26
13	»	30	27,40	47	44,44	64	61,70	81	79,30
14	»	31	28,40	48	45,46	65	62,74	82	80,33
15	»	32	29,40	49	46,47	66	63,77	83	81,37
16	»	33	30,40	50	47,49	67	64,81	84	82,40
								etc.	etc.

Il faut maintenant faire subir à ces volumes corrigés une nouvelle correction, relative au ménisque. Pendant le jaugeage du tube (fig. 98) on lit les niveaux de mercure au sommet du ménisque, soit en *aa*; la lecture ainsi faite donne, non pas le volume total de la partie du tube *aab*, mais le volume *ccb* qui représente le volume *aab*, diminué de *acca*; de plus, quand l'eudiomètre sera renversé, la partie ouverte en bas, c'est-à-dire dans la position qu'il occupe réellement pendant les expériences, le volume de gaz relevé en *aa*, correspondra au volume du mercure *ccb* augmenté, non plus seulement du volume *acca*, mais du double de cette quantité. Au volume lu sur la division, il faut donc ajouter le double du volume *acca*; on mesure aisément ce volume en notant la hauteur du sommet du ménisque de mercure, puis en versant à la surface un peu d'une solution étendue de bichlorure de mercure; le ménisque disparaît et la surface devient plane ; on fait alors une nouvelle lecture du niveau horizontal. Le double de la différence entre la première et la seconde lecture représente ce volume que l'on doit ajouter à tous les volumes observés.

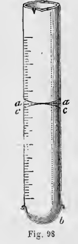


Fig. 98

Les lectures faites, comme nous venons de le dire, ne se rapportent qu'à des volumes relatifs ; cela suffit, en général, dans les analyses ; toutefois, s'il était nécessaire de transformer ces volumes relatifs en volumes absolus, il suffirait de connaître le poids g d'une masse de mercure, occupant, à la température t, le volume V indiqué par la table des volumes corrigés ; le coefficient de dilatation du mercure étant 0,0001815, et la densité à zéro étant 13,596, le volume de

chaque division corrigée serait :

$$C = \frac{g(1 + 0,0001815\, t)}{13,596\ V}$$

4. Le remplissage du tube et le transvasement des gaz se font avec les précautions ordinaires. L'usage d'un long tube à entonnoir (fig. 99) dont la pointe plonge jusqu'au fond de l'eudiomètre renversé, est fort commode pour introduire le mercure, et éviter l'interposition des bulles d'air entre le mercure et les parois de l'eudiomètre; cependant une petite bulle reste généralement emprisonnée auprès du fil de platine; on la détache en donnant quelques légers chocs.



Fig. 99. Fig. 100.

La disposition de la figure 100, où l'entonnoir est supporté sur un tube plongeant jusqu'au fond de l'eudiomètre, est encore préférable.

L'introduction du gaz dans le tube gradué se fait comme d'habitude ; si des bulles de gaz restent attachées entre le mercure et le verre, on les chassera aisément en donnant quelques oscillations à la colonne mercurielle, par une agitation convenable du tube.

S'il est nécessaire d'ajouter du mercure dans la cuve, on ne le versera qu'avec précaution et à une certaine distance de l'eudiomètre ; en effet, des bulles d'air sont facilement entraînées avec le mercure qui tombe dans la cuve et peuvent s'introduire sous l'extrémité ouverte des tubes.

Le nettoyage exact des tubes, après chaque expérience, présente beaucoup d'importance. On évitera surtout de laisser sur le verre des petites fibres du papier ayant servi à essuyer l'intérieur; ces débris organiques, brûlant, pendant les explosions, fausseraient notablement les résultats.

5. Les lectures se font à distance au moyen d'une lunette mobile le long d'un support vertical. Cette lunette peut être quelconque, puisque c'est la division même de l'eudiomètre qu'on observe ; elle n'est destinée qu'à supprimer les erreurs de parallaxe. On lit donc à l'aide de cette lunette la division correspondant au niveau supérieur du mercure dans l'eudiomètre, celui-ci étant placé dans une position verticale ; puis on relève, sur la graduation même de l'eudiomètre, le niveau du mercure dans la cuve. On procède ensuite à la lecture du baromètre et du thermomètre ; tous ces instruments étant placés à peu de distance les uns des autres, l'ensemble des lectures se fait en fort peu de temps. Il faut, dans des expériences très précises, que l'on puisse admettre comme égales la température de l'air ambiant et celle du mercure ; aussi fera-t-on bien de laisser s'écouler entre les manipulations et les lectures un intervalle assez long, une demi-heure par exemple, pour l'équilibre de température puisse s'établir.

La première lecture, celle du niveau supérieur du ménisque dans le tube,

reçoit les corrections nécessaires. En retranchant le nombre obtenu de la seconde lecture, celle du niveau inférieur du mercure dans la cuve, on a la hauteur de la colonne de mercure soulevée, qui doit être retranchée de la pression barométrique; ainsi, h étant la pression barométrique, h_1 la hauteur de mercure soulevée, la pression du gaz sera

$$- h_1 ;$$

si le gaz est humide, comme c'est généralement le cas, il faudra de plus retrancher la tension de la vapeur d'eau, à la température t. En définitive, le volume observé v, corrigé de l'erreur du ménisque m, deviendrait, ramené à zéro, à l'état sec, et à la pression 1 mètre,

$$v' = \frac{(v + m)(h - h_1 - h_2)}{(1 + 0.00366\, t),}$$

ou à la pression 760,

$$v' = \frac{(v + m)(h - h_1 - h_2)}{(1 + 0.00366\, t)\, 760}.$$

Voici, comme exemple, les calculs relatifs à la détermination d'un même volume d'air, humide dans le premier cas, sec dans le second.

Air saturé d'humidité.

Niveau inférieur du mercure dans la cuve	565,9
Niveau supérieur du mercure dans l'eudiomètre	317,3
Colonne à déduire de la hauteur barométrique	$h_1 = 248{,}6$
Le volume observé 317,3 correspond, dans la table de jaugeage, au volume	$v = 292{,}7$
Correction du ménisque	$m = 0{,}4$
Température ambiante	$t = 20°{,}2$
Hauteur barométrique	$h = 0{,}7469$
Tension de la vapeur d'eau à 20°,2	$h_2 = 0^m{,}0176$

$$\begin{aligned} \log\,(v + m) &= \log 293{,}1 = 2{,}46702 \\ + \log\,(h - h_1 - h_2) &= \log 0{,}4807 = \bar{1}{,}68187 \\ + \text{comp. log}\,(1 + 0{,}00366\, t) &= \text{comp. log } 1{,}0739 = \bar{1}{,}96903 \\ \hline \log v' &= 2{,}11792 \\ v' &= 131{,}20 \end{aligned}$$

Le même volume d'air après dessiccation.

Niveau inférieur du mercure dans la cuve	565,9
Niveau supérieur dans l'eudiomètre	310,7
Colonne à déduire de la hauteur barométrique	$h_1 = 255{,}2$
Le volume observé 310,7 correspond, dans la table de jaugeage à	$v = 286{,}0$
Correction du ménisque	$m = 0{,}4$
Température ambiante	$t = 20°{,}2$
Hauteur barométrique	$h = 0^m{,}7474$

$$\begin{aligned} \log\,(v + m) &= \log 286{,}4 = 2{,}45697 \\ + \log\,(h - h_1) &= \log 0{,}4922 = \bar{1}{,}69214 \\ + \text{comp. log}\,(1 + 0{,}00366\, t) &= \text{comp. log } 1{,}0739 = \bar{1}{,}96903 \\ \hline \log v' &= 2{,}11814 \\ v' &= 131{,}26 \end{aligned}$$

6. En général, pendant la durée d'une expérience, la température ambiante ne doit guère varier que de 1 à 2 degrés ; dans ce cas l'erreur due à la variation de densité de la colonne mercurielle est de peu d'importance. Si les variations étaient plus grandes, ou si, au lieu d'un volume relatif, on voulait mesurer un volume absolu, il faudrait ramener la hauteur de cette colonne mercurielle de t à 0°. L'expression $(h - h_1)$ deviendrait alors,

$$\frac{(h - h_1)(1 + \alpha t)}{1 + \beta t}$$

ou

$$(h - h_1)(1 + [\alpha - \beta]\, t)$$

α désignant le coefficient de dilatation linéaire du verre, entre 0° et 100°, soit : 0.0000092, et β le coefficient de dilatation du mercure, soit 0,0001815. Ces calculs se trouvent tout faits, dans la table II ; la première colonne de cette table contient les longueurs des colonnes de mercure observées de 5 en 5 millimètres ; les autres colonnes donnent les allongements de ces colonnes de mercure pour chaque degré, entre 0 et 10° ; on tient compte à la fois dans ces tables de la dilatation du mercure et de celle du verre.

Soit par exemple à réduire à 0°, la hauteur de mercure 0m,7105 mesurée à 23°,4. On cherchera dans la table la pression la plus rapprochée qui est 0m,7100. La hauteur à déduire serait, à cette pression :

Pour 10°.	1mm,21481
Pour 20°.	2mm,4296
Pour 8°.	0mm,3644
Pour 0°,4.	0mm,0486
Pour 23°,4.	2mm,8426

En retranchant de 0m,7105, ces 2mm,8426, on aura la pression réelle, réduite à 0°, soit 0m,70766.

Détails des manipulations avec l'eudiomètre de Bunsen.

Les expériences faites par la méthode de Bunsen présentent dans les manipulations quelques particularités, qu'il est bon d'indiquer ici.

1. Les procédés employés pour opérer la détonation des gaz combustibles dans l'oxygène, ou des gaz comburants dans l'hydrogène, se font comme d'habitude. Pour ces détonations l'eudiomètre doit être fermé à sa base, par exemple au moyen d'une plaque de liège recouverte de caoutchouc, sur laquelle on applique fortement l'extrémité ouverte du tube, qu'on maintient dans cette position à l'aide d'un bras de support. L'inflammation du mélange gazeux est déterminée par une étincelle électrique ; on se servait autrefois pour cet usage soit d'un électrophore, soit d'une petite bouteille de Leyde ; nous avons dit que ces instruments sont avantageusement remplacés par une bobine de Ruhmkorff de petite dimension.

2. S'il est nécessaire de déterminer à l'état gazeux le volume de la vapeur d'eau formée par la combustion, on entoure le tube eudiométrique d'un manchon de verre dans lequel on fait circuler un courant de vapeur d'eau. L'appareil représenté dans la figure 101, peut servir à cet usage : A est une marmite surmontée d'un cylindre de verre CC ; l'eudiomètre est placé sur le mercure dans un petit vase de verre ; on descend le tout dans le cylindre CC, au moyen des tiges *ff*, qui supportent le vase et l'eudiomètre. La vapeur d'eau engendrée dans la chaudière, enveloppe le tube, l'amène à une température voisine de 100°, et s'échappe par un orifice pratiqué au sommet. Une température même inférieure à 100° est largement suffisante pour déterminer la vaporisation de l'eau, car la colonne de mercure soulevée dans l'eudiomètre diminue la pression du mélange et par suite facilite le passage de l'eau à l'état gazeux.

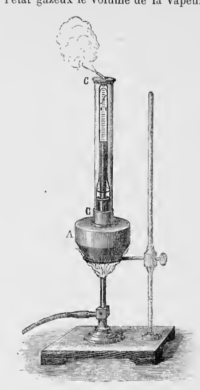


Fig. 101.

Voici comme exemple une analyse de l'oxyde de méthyle (Quincke) :

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
1. Volume de gaz initial.	79,6	0,3140	4°,0	24,63
2. Après l'addition d'oxygène.	327,2	0,5615	5°,0	180,42
3. Après l'explosion.	268,7	0,4915	4°,9	129,74
4. Après le chauffage à 100°.	418,1	0,6752	99°,5	206,95
5. Répétition de la mesure n° 3.	268,2	0,4914	3°,7	129,47
6. Après l'absorption de l'acide carbonique.	193,3	0,4188	0°,7	80,75

On déduit de ces mesures :

Volume de gaz initial.	V = 24,63 ou 1,000
Contraction.	C = 50,68 ou 2,0576
Vapeur d'eau formée.	Y = 77,35 ou 3,1405
Acide carbonique formé.	X = 48,72 ou 1,9781

La lecture n° 4 comporte une correction spéciale, celle qui résulte de la pression exercée par la colonne d'eau au-dessus du niveau du mercure dans

le vase où repose l'eudiomètre; il faut donc en somme faire pour cette lecture les observations suivantes :

Hauteur barométrique à 5°,1	745,9
Colonne de mercure soulevée dans l'eudiomètre	73,0
Colonne d'eau au-dessus du niveau du mercure dans le vase	22,4
Température de la vapeur d'eau	99°,5
Volume observé corrigé	417,0

Réduite en mercure la colonne d'eau $22^{mm},4$, représente $\frac{22^{mm},4}{13.596}$, soit $1^{mm}.7$. La colonne de mercure soulevée, qui est de 73,0 à 99°,5 dont il faut soustraire la pression exercée par l'eau, c'est-à-dire $1^{mm},7$, devient $71^{mm},3$; réduite à 0°, cette hauteur est égale à $70^{mm},1$. C'est cette hauteur, $70^{mm},1$ qu'il faut retrancher de la hauteur barométrique réduite à 0°, soit $745^{mm},3$, pour avoir la pression définitive 675.2.

Le verre de l'eudiomètre s'étant dilaté par la chaleur, le volume mesuré à 0°, soit 417.0 devient à 99°,5, égal à

$$(1 + 0,00002583 \times 995)\, 417.0 = 418.1$$

0.00002583 étant le coefficient de dilatation du verre.

Une pareille analyse a été répétée en vue de déterminer la proportion d'azote que le gaz pouvait contenir.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume de gaz initial	50,6	0,1419	1°,4	7,14
Après addition d'oxygène	199,8	0,3112	2°,6	61,59
Après explosion	172,4	0,2738	3°,7	46,57
Après absorption d'acide carbonique	132,8	0,2409	3°,9	31,54
Après addition d'hydrogène	547,3	0,6955	2°,6	377,06
Après explosion	466,6	0,6126	1°,5	284,28

On tire de là :

Volume initial	V = 7,14 ou 1,0000
Contraction	C = 15,02 ou 2,1036
Acide carbonique formé	X = 15,03 ou 2,1050
Azote	N = 0,61 ou 0,0854

L'azote n'existait donc dans le gaz qu'en petite quantité. La moyenne des deux analyses est en résumé :

V = 1,000
C = 2,081
Y = 3,141
X = 2,042
N = 0,000

Un volume du gaz renferme donc :

Vapeur de carbone. . . . . $x = \frac{X}{2V}$ . . . . = 1,021

Hydrogène. . . . . $y = \frac{Y}{V}$ . . . . = 3,141

Oxygène. . . . . $z = \frac{1}{V}\left(V - \frac{1}{2}Y - N - C\right)$ . . . . = 0,490

Azote. . . . . $n = N$ . . . . = 0,000

L'unité de volume du gaz a par suite la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Vapeur de carbone.	1,02	1,03
Hydrogène.	3,14	3,10
Oxygène.	0,49	0,52

Telle est, en effet, la composition de l'oxyde de méthyle, qui renferme 1 volume de vapeur de carbone, 3 volumes d'hydrogène et 1 demi-volume d'oxygène.

3. Des réactifs absorbants. — Bunsen n'emploie, en général, comme réactifs absorbants, que des corps dont la tension de vapeur est nulle ou facile à déterminer avec précision; il introduit directement ces réactifs dans l'eudiomètre, sous la forme de petites balles solides, fixées à l'extrémité d'un long fil de platine, qui permet de les retirer lorsque leur action est terminée. La potasse, par exemple, peut aisément s'employer sous cette forme; avec d'autres réactifs, on rencontre quelques difficultés.

Pour donner aux substances fusibles la forme voulue, on les fond et on les coule dans un moule à balles de pistolet; dans l'ouverture du moule passe le bout recourbé en œillet du fil de platine, qui aboutit au centre de la sphère du moule. Quand la balle est refroidie, on la chauffe modérément dans son moule, pour la fondre un peu à la surface, ce qui permet de la détacher plus facilement.

Lorsque la substance destinée à servir de réactif ne peut être fondue, on la pulvérise et on la malaxe avec de l'eau, de manière à former une pâte épaisse que l'on comprime dans le moule autour du fil de platine. Une fois desséchées, ces boules sont assez dures pour être maniées comme les précédentes; elles présentent souvent un inconvénient grave : leur porosité leur permet d'absorber un volume notable de gaz. On peut quelquefois obvier à cet inconvénient en les imprégnant d'un liquide sirupeux, sans action sur le gaz, tel que l'acide phosphorique concentré, etc.

Lorsqu'il faut faire agir sur un gaz un réactif absorbant liquide, on se sert de balles en coke, assez poreuses, qu'on imprègne de liquide. Pour les préparer, on introduit dans le moule, autour du fil de platine, un mélange intimement pulvérisé de 1 partie de houille grasse (exempte de pyrite), et de 2 parties de coke; puis on chauffe lentement jusqu'au rouge le moule et son contenu. Les balles ainsi préparées sont quelquefois trop poreuses; dans ce cas, on les imprègne d'une solution de sucre ou de goudron, et on les calcine de nouveau à la lampe

d'émailleur. En traitant ces balles par l'eau régale, on les purifie, s'il est nécessaire, des divers métaux ou sulfures qu'elles pourraient contenir.

On peut enfin se servir de balles en papier mâché, comprimées dans le moule et séchées à 100°.

Voici, du reste, les différentes formes que l'on donne, selon les cas, à ces balles-réactifs :

L'absorption de l'*oxygène*, dans le cas où ce gaz ne saurait être dosé par détonation, par exemple en présence de gaz combustibles, peut être déterminée au moyen d'une balle de phosphore fondue sous l'eau. Cette absorption ne se produit bien qu'à des températures supérieures à 10°. La réaction est rendue manifeste par les fumées blanches d'acide phosphoreux qui enveloppent la balle. Ces fumées elles-mêmes doivent ensuite être absorbées ; on y parvient en introduisant une balle de potasse solide ; mais cette dessiccation est assez longue. Il y a avantage à remplacer le phosphore par une balle de papier mâché imprégnée de pyrogallate de potasse : l'absorption est encore assez lente. Lorsqu'elle est terminée, on doit dessécher le gaz à l'aide d'une balle de potasse. Il est inutile d'ajouter que, si le gaz renferme d'autres gaz absorbables par la potasse, on devra en faire la mesure avant d'introduire le pyrogallate.

Les balles de potasse servent principalement à l'absorption de l'*acide carbonique*. Si la quantité de gaz à absorber est un peu grande, on ira plus vite en employant d'abord une balle de potasse, humectée d'eau, qu'on sort du tube au bout de quelque temps, pour essuyer la couche de carbonate formée, et qu'on introduit à nouveau après l'avoir encore humectée. On achève enfin la dessiccation du gaz à l'aide de potasse sèche, bien que la cause d'erreur résultant de l'humidité apportée par les balles de potasse humide puisse être considérée comme tout à fait négligeable.

L'*hydrogène sulfuré* peut être absorbé de diverses manières, plusieurs solutions métalliques sont transformées par ce gaz en sulfures : telles sont les solutions de sulfate de cuivre, d'émétique, etc. Des balles de coke imprégnées de ces sels n'exercent cependant sur l'hydrogène sulfuré qu'une absorption assez lente en raison de la couche mince de sulfure qui se forme immédiatement à la surface et qui préserve le gaz de l'absorption ultérieure. En se servant des sels eux-mêmes à l'état solide, convenablement façonnés en balles, on n'obtient pas de résultats beaucoup plus rapides. On peut employer à la rigueur le bioxyde de manganèse ou l'oxyde puce de plomb; mais ces corps ont l'inconvénient d'être très poreux et d'introduire de ce chef une cause d'erreur importante. On évite cet inconvénient en se servant d'une poudre fine de bioxyde de manganèse pur, qu'on introduit dans le moule à balles légèrement huilé, et qu'on presse autour du fil de platine ; la balle ainsi obtenue étant séchée doucement au bain de sable, on l'imprègne d'une solution sirupeuse d'acide phosphorique qui annule la porosité. Si l'action de l'acide phosphorique a fait disparaître l'eau dont le gaz pouvait être saturé avant l'expérience, on fera la seconde lecture sur le gaz parfaitement sec, c'est-à-dire après y avoir introduit une balle d'acide phosphorique solide, préparée en plongeant le fil de platine dans l'acide phosphorique fondu et en l'agitant de manière à y faire adhérer une petite masse solide.

On dose encore l'hydrogène sulfuré d'une autre manière, moins précise,

qui consiste à dissoudre la balle de potasse ayant absorbé l'hydrogène sulfuré dans de l'eau privée d'air et aiguisée d'acide acétique; le dosage du sulfure de potassium dissous se fait ensuite dans cette solution par le moyen d'une liqueur titrée d'iode. Ce procédé est d'une exécution un peu difficile, surtout parce qu'il faut retirer la balle hors de l'eudiomètre sans lui faire rien perdre de sa couche superficielle.

Le *bioxyde d'azote*, mélangé à d'autres gaz insolubles, peut être séparé au moyen d'une balle de papier mâché, imprégnée d'une solution de sulfate de fer. Ce procédé n'est facilement applicable que si la proportion de bioxyde d'azote n'est pas trop grande.

L'*acide sulfureux* se dose par les mêmes procédés que l'hydrogène sulfuré.

L'*acide chlorhydrique*, facilement dosé par la potasse, lorsqu'il est le seul gaz acide du mélange, présente au contraire quelques difficultés, lorsqu'il se trouve en présence d'acide sulfureux ou d'hydrogène sulfuré. Voici comment on peut opérer dans ce cas :

On dessèche d'abord le gaz avec une balle d'acide phosphorique. Différents réactifs peuvent servir à absorber l'acide chlorhydrique : tels sont l'oxyde de bismuth, l'oxyde de zinc; il est préférable de se servir d'un sel riche en eau de cristallisation, tel que le borax, le sulfate de magnésie, et surtout le sulfate de soude. On obtient la petite balle en trempant à diverses reprises le bout du fil de platine dans le sel fondu. Si l'acide chlorhydrique est en petite quantité, l'expérience est très exacte; si la quantité de ce gaz est trop grande, le sulfate de soude se transforme en une masse visqueuse qui gêne les lectures, et peut dégager au contact de l'eau quelques traces de gaz chlorhydrique. Dans ce cas, on recommence la dessiccation avec de l'acide phosphorique, on introduit une nouvelle balle de sulfate de soude, et on répète encore la dessiccation.

L'acide chlorhydrique une fois dosé, on absorbe l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfureux, par l'un des procédés indiqués (bioxyde de manganèse); et si le gaz contient de l'acide carbonique, on en fait la mesure avec une balle de potasse.

L'*oxyde de carbone* est absorbé par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, dont on imprégne une balle de papier mâché. Si le mélange contient de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, on commencera par doser l'acide carbonique avec la potasse; ensuite, l'oxygène avec le pyrogallate, enfin l'oxyde de carbone avec le chlorure cuivreux.

L'oxyde de carbone est encore dosé très exactement par une détonation dans l'oxygène, suivie d'une absorption, par la potasse, de l'acide carbonique formé. Quand le mélange gazeux ne rentre pas dans les limites de combustibilité (voir p. 143), on ajoute du gaz de la pile. Il faut évidemment commencer par s'assurer que le mélange primitif ne contient pas d'acide carbonique, ou le séparer, s'il en contient.

Les *carbures d'hydrogène* ne peuvent guère être dosés dans l'appareil de Bunsen, à l'aide de réactifs absorbants : il faut procéder à des combustions dans l'oxygène. Rappelons cependant que les carbures éthyléniques, tels que le propylène, le butylène, sont absorbés par l'acide sulfurique concentré (acide sulfurique bouilli) : l'absoption est infiniment lente pour l'éthylène. On peut introduire ce réactif par l'intermédiaire d'une balle de coke. Si l'on emploie un

mélange d'acide monohydraté et d'acide anhydre, on devra éliminer les vapeurs acides, au moyen de la potasse.

Nous reproduisons, en terminant, quelques tableaux d'analyses effectuées par la méthode précédente, et empruntées au livre de Bunsen :

I. — Air atmosphérique.

	VOLUME.	PRESSION à 0°.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume employé	841,8	0,5101	0,3	428,93
Après l'addition d'hydrogène	1051,7	0,7137	0,3	749,77
Après l'explosion	878,8	0,5469	0,3	480,09

d'où

Azote	79,030
Oxygène	20,970
	100,000

Autre analyse.

	VOLUME.	PRESSION à 0°.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume employé	885,4	0,5388	0,5	476,20
Après l'addition d'hydrogène	1052.7	0,7031	0,5	738,82
Après l'explosion	858,3	0,5136	0,5	440,03

d'où

Azote	79,073
Oxygène	20.927
	100,000

II. — Air atmosphérique (par le pyrogallate).

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume employé	368,9	0,5759	3,1	210,08
Après l'absorption	313,8	0,5358	3,1	166,25

d'où

	Trouvé.	Composition réelle.
Azote	79,14	79,04
Oxygène	20,86	20,96
	100,00	100,00

III. — Acide carbonique et air (1).

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume	171,2	0,6240	13,5	101,66
Après absorption de l'acide carbonique	167,3	0,6196	13,5	98,78
Après absorption de l'oxygène	147,0	0,6058	13,9	84,75

d'où

Azote	83,37
Oxygène	13,80
Acide carbonique	2,83

IV. — Hydrogène, acide carbonique et hydrogène sulfuré.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Acide carbouique employé	71,2	0,6551	8,6	45,22
Après addition d'hydrogène	98,6	0,6817	8,8	65,12
Après addition d'hydrogène sulfuré	139,0	0,7206	8,8	97,04
Après absorpt. de l'hydrog. sulfuré par MnO^2	98,8	0,6813	9,3	65,10

d'où

	Employé.	Trouvé.
Acide carbonique	46,60	46,59
Hydrogène	20,51	20,50
Hydrogène sulfuré	32,89	32,91
	100,00	100,00

V. — Acide sulfureux et acide carbonique.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Acide carbonique employé	116,5	0,6720	19,8	73,00
Après addition d'acide sulfureux	152,2	0,7071	19,8	100,35
Après absorption par MnO^2 et PO^5	115,6	0,6901	19,6	72,94

d'où

	Employé.	Trouvé.
Acide carbouique	72,75	72,69
Acide sulfureux	27,25	27,31

(1) Gaz recueilli dans une galerie d'une mine de lignite, à Habichtswald, près de Cassel.

VI. — Acide sulfureux, acide carbonique, oxygène, azote (1).

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume employé	114,9	0,6944	20,4	74,24
Après absorption par MnO^2	112,9	0,6958	20,4	73,10
Après absorption par la potasse	108,1	0,7092	20,6	71,29
Après transvasement dans l'eudiomètre	136,7	0,3460	20,6	43,98
Après explosion avec gaz de la pile	137,2	0,3452	20,7	44,02
Après addition d'hydrogène	190,4	0,3980	20,5	70,49
Après explosion	152,7	0,3585	20,3	50,96
Après absorption par la potasse	148,9	0,3665	18,9	51,04

d'où

Azote	81,81
Oxygène	14,21
Acide carbonique	2,44
Acide sulfureux	1,54

VII. — Hydrogène, hydrogène sulfuré, acide carbonique, azote (2).

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume employé	94,0	0,6945	13,3	62,35
Après absorption de l'hydrogène sulfuré	73,7	0,6728	13,6	47,23
Après absorption de l'acide carbonique	46,1	0,6502	13,6	28,55
Volume de gaz transvasé	96,8	0,3093	13,1	28,57
Après addition d'air	243,0	0,4534	13,6	105,06
Après explosion	172,0	0,3839	13,7	62,88
Après traitement par la potasse	168,6	0,3902	13,1	62,78

d'où

Hydrogène	45,07
Hydrogène sulfuré	24,25
Acide carbonique	29,96
Azote	0,72
Oxyde de carbone	0,00
Hydrogène carboné	0,00
	100,00

(1) Gaz recueilli par Bunsen dans une fissure du grand cratère de l'Hékla.
(2) Autre gaz volcanique, recueilli en Islande.

VIII. — Gaz des marais (1).

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume employé	120,5	0,3144	18,6	35,47
Après addition d'air	271,9	0,4637	19,0	117,88
Après addition d'oxygène	312,2	0,5037	19,2	146,92
Après explosion	264,9	0,4550	19,4	112,54
Après absorption de l'acide carbonique	233,6	0,4366	19,3	95,26
Après addition d'hydrogène	320,3	0,5252	19,4	157,07
Après explosion	278,7	0,4670	19,7	121,41

d'où

Gaz des marais	48,5
Azote	51,5
Oxyde de carbone	0,0
Hydrogène	0,0
	100,00

Modifications de MM. Williamson et Russell.

MM. Williamson et Russell ont apporté à la méthode de Bunsen certaines modifications (*Proceed. Royal Society*, t. IX, p. 48), dont le but est d'annuler les effets dus aux changements de température ou de pression pendant la durée des expériences.

La lecture se fait toujours sur un gaz saturé de vapeur d'eau. Le principe de la méthode consiste (comme dans l'appareil Doyère, par l'emploi du régulateur) à maintenir toujours identique la force élastique du gaz, soit en diminuant la pression lorsque la température baisse, soit en l'augmentant quand la température s'élève; par la même manœuvre, on corrige les variations de la pression barométrique.

Pour déterminer exactement de quelle quantité il convient d'augmenter ou de diminuer la pression du gaz pour une variation donnée du thermomètre ou du baromètre, MM. Williamson et Russell ont imaginé d'introduire dans un tube placé sur le mercure une quantité fixe d'air et de marquer sur ce tube la hauteur du mercure à la température et à la pression normale; en sorte que, si dans les conditions ultérieures de l'analyse, on élève ou on abaisse le tube de manière à rétablir constamment le niveau du mercure à la même hauteur, on sera certain que la force élastique de cet air est restée constante.

Or, le gaz analysé est mesuré toujours à une pression identique à celle de l'air dans ce *tube-étalon*; on arrive à ce résultat, en élevant ou en abaissant le tube gradué dans la cuve jusqu'à ce que le niveau de sa colonne de mercure coïncide

(1) Gaz de la vase d'un étang.

avec le niveau du mercure dans le tube-étalon. La figure 102 représente un appareil qui remplit ces conditions: AB est le tube contenant une quantité fixe d'air; sa partie supérieure a de 15 à 18 centimètres; son diamètre est celui des tubes eudiométriques de Bunsen; la partie inférieure est à peu près aussi longue,

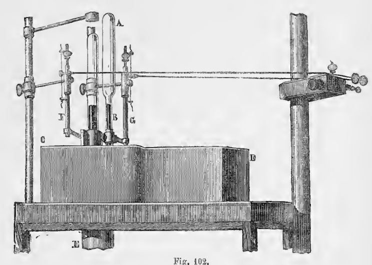


Fig. 102.

mais d'un diamètre moindre; dans ce tube à air, on introduit une quantité de mercure suffisante pour que, le tube étant renversé sur la cuve, le niveau du métal atteigne, dans la partie étroite, une hauteur convenable : on marque ce niveau. La cuve à mercure CD diffère des cuves ordinaires par une partie profonde E dans laquelle on peut enfoncer l'eudiomètre ou l'élever à volonté, de manière à établir l'égalité de pression entre le gaz de l'eudiomètre et celui du tube AB; les tubes sont maintenus dans une position perpendiculaire au moyen des supports F et G; chaque griffe est munie d'un système de transmission permettant à l'opérateur d'élever ou d'abaisser le tube à distance tout en faisant les lectures au moyen d'une lunette.

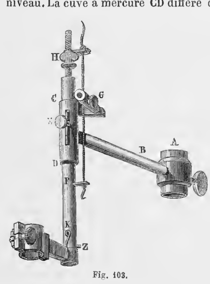


Fig. 103.

La figure 103 montre un agrandissement d'une de ces griffes et donne les détails de la transmission du mouvement: en A est figuré l'anneau qui glisse de haut en bas sur la tige verticale; cet anneau porte en dedans une petite cheville d'acier qui se meut dans une rainure de la tige en sorte que le bras reste toujours dans le même plan. CD est un tube à travers lequel

passe la tige F qui porte la griffe; en E se trouve figurée une vis de serrage, grâce à laquelle on peut augmenter ou diminuer à volonté le frottement de la tige passant au travers du tube; un petit cylindre G est fixé au tube CD; en le tournant à droite ou à gauche, on enroule sur lui ou on déroule un cordon aboutissant en F; par suite, on élève ou en abaisse la tige F. Pour empêcher tout réchauffement de la part du corps de l'opérateur, ces mouvements de la tige F se font à distance par l'intermédiaire de minces et longues tiges de fer emboîtées dans le cylindre G, et dont l'autre extrémité est à la portée de l'observateur, près de la lunette. La vis H est destinée au serrage du cordon. On dispose le tube à air immédiatement devant l'eudiomètre, à une hauteur telle que le sommet du mercure coïncide à peu près avec la marque tracée sur ce tube. Par le même système, l'eudiomètre est ajusté de telle sorte que la colonne de mercure intérieure soit à la même hauteur que dans le tube à air; les tiges de fer sont alors mises en place et on laisse l'appareil se refroidir. La méthode adoptée pour lire le volume du gaz consiste d'abord à tourner la tige en communication avec le tube à air, de manière à amener le mercure exactement au niveau du repère tracé sur ce tube, puis à élever ou à baisser l'eudiomètre pour faire coïncider le niveau du mercure qu'il contient avec le niveau dans le tube à air; cette manœuvre se fait aisément parce que le diamètre du tube à air est beaucoup plus petit que celui de l'eudiomètre; le ménisque de l'eudiomètre dépassant de chaque côté du ménisque du tube à air, il est très facile d'établir la coïncidence des niveaux. A chaque lecture, on ramène le tube à air aux mêmes conditions de pression, et on fait de nouveau coïncider le ménisque de l'eudiomètre avec celui du tube à air.

Il est commode aussi d'employer un second tube à air dont la tige est à peu près trois fois aussi longue que celle du précédent; grâce à cet artifice, lorsqu'on a à mesurer une très petite quantité de gaz, on peut faire la lecture sous une pression très réduite et par suite avec beaucoup plus de précision. Pour rendre les lectures faites sur le premier tube à air comparables avec les lectures faites sur le second, il suffit de mesurer une même quantité de gaz à chacun de ses différents degrés d'expansion; on établit ainsi de quelle quantité il convient de corriger un volume quelconque de gaz pour passer de l'une à l'autre des pressions extrêmes.

D'après MM. Williamson et Russell, ce genre d'appareil est d'un maniement plus facile que celui de Bunsen et donne d'excellents résultats. Il a évidemment l'avantage d'éviter de fastidieux calculs. Cependant il présente les mêmes inconvénients que l'appareil de Bunsen, en ce sens qu'il nécessite, comme ce dernier, l'emploi de réactifs solides, d'un usage long, et souvent peu commode. Aussi les mêmes auteurs ont-ils apporté à cet instrument une modification, que nous ne décrivons pas ici, grâce à laquelle l'action des réactifs liquides devient possible, et se fait dans un tube spécial, ou tube-laboratoire; par ce dispositif, cet appareil se rapproche donc des systèmes de Regnault ou deFrankland et Ward, etc. (*Chem. Soc. J.* (2), II, 238).

Une autre forme d'appareil, plus simple, permettant l'introduction des réactifs liquides dans l'eudiomètre lui-même, et supprimant par conséquent les complications du tube-laboratoire, a été décrite par Russell (*Chem. Soc. J.* (2), VI, 128). Les figures 104 et 105 représentent la euve à mercure, dans un plan horizontal

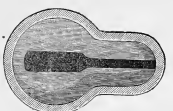


Fig. 104.

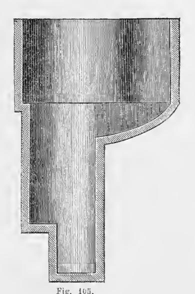


Fig. 105.

et dans un plan vertical. Cette cuve est en gutta-percha : sa partie large est circulaire et porte un manchon cylindrique de verre qu'on peut remplir d'eau ; au centre se placent l'eudiomètre et le tube à air. La figure 105 montre les deux parties inégalement profondes, correspondant aux positions des deux tubes. La partie étroite de la cuve (fig. 104), qui n'est pas recouverte par le cylindre d'eau, est creusée d'un canal étroit qui rejoint la partie profonde.

La figure 106 représente l'ensemble de l'appareil, sauf le eylindre plein d'eau, omis à dessein pour plus de clarté; le tube à air ou tube à pression a sensiblement le même diamètre que l'eudiomètre; le liquide réaetif est introduit dans l'eudiomètre au moyen d'une petite seringue; sur la tige du piston de celle-ci on peut faire des marques qui permettent de mesurer approximativement la quantité de liquide introduite.

Le point délicat eonsiste à éliminer le réaetif sans altérer le volume du gaz; il

est nécessaire dans ce but de trouver une substance capable d'absorber un certain volume de liquide sans introduire d'air dans l'eudiomètre et sans absorber aucune trace de gaz qu'il contient : le coton humide jouit de ces avantages ; on

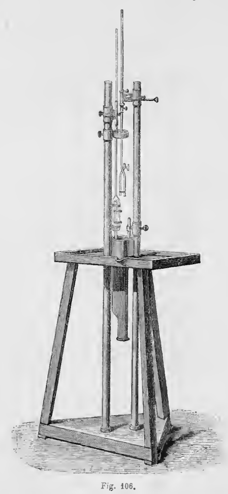


Fig. 106.

s'en sert de la manière suivante : on façonne au bout d'un fil d'acier une petite boule de coton, on la laisse plonger dans l'eau, et on la comprime jusqu'à ce que tout l'air adhérent soit complètement expulsé ; la balle de coton est introduite dans l'eudiomètre comme on le fait avec les balles-réactifs dans la méthode de Bunsen ; avant de la faire passer dans le tube, on la comprime avec les doigts sous le mercure, de manière à éliminer la plus grande partie de l'eau qu'elle retient, tout en la laissant très humide ; c'est dans ces conditions que le coton se prête bien à l'absorption des liquides. L'auteur décrit une disposition spéciale pour servir à l'introduction et à l'extraction de ces balles dans l'eudiomètre. Les autres manipulations se font comme avec l'appareil précédent.

CHAPITRE VII

APPAREIL DE REGNAULT

Nous décrivons dans ce chapitre l'ingénieux appareil employé par Regnault et Reiset dans leurs recherches sur la composition des produits gazeux de la respiration (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXVI). Cet instrument est susceptible de donner entre des mains exercées des résultats d'une grande précision : mais il est d'un maniement assez compliqué et exige un apprentissage ; il est peu transportable, très fragile, sujet à des accidents difficiles à réparer. Aussi, malgré ses nombreux avantages, est-il rarement employé, et seulement dans des cas spéciaux.

1. L'eudiomètre de Regnault est représenté dans les figures 107 et 108 ; la figure 107 représente la face antérieure, et la figure 108 est une coupe de l'appareil dans un plan perpendiculaire à la face antérieure.

Cet eudiomètre se compose essentiellement de deux parties qui peuvent être jointes : l'une est le *laboratoire* (partie gauche de la figure 108), l'autre est le *mesureur* (partie droite).

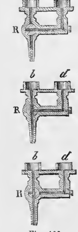


Fig. 109.

Le mesureur est disposé de manière à permettre la mesure exacte des gaz dans des conditions déterminées de température, de pression et d'humidité : il se compose de deux tubes de cristal verticaux *ab* et *cd* (fig. 107). Ces tubes ont de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur et sont divisés en millimètres. Le tube *ab* est terminé à son extrémité supérieure par un tube capillaire *ah* ; l'extrémité inférieure est mastiquée (à l'aide du mastic Golaz) dans une tubulure de fonte que porte la pièce de fonte NN' ; le tube *cd*, ouvert à son extrémité supérieure, est également mastiqué par le bas dans une autre tubulure de la même pièce de fonte. Ces deux tubes *ab* et *cd* communiquent ensemble par le moyen d'un tube ménagé dans l'intérieur de leur support métallique, ainsi qu'on le comprend immédiatement sur la figure 109, représentant le détail de cette pièce, et montrant le robinet à trois voies R qui permet de faire communiquer : 1° les deux tubes entre eux ; 2° les deux tubes avec l'air extérieur ; 3° l'un ou l'autre seulement de ces deux tubes avec l'air

Cet ensemble constitue un appareil manométrique analogue à ceux que Regnault a utilisés dans diverses expériences classiques. On maintient les tubes à une température connue et constante, au moyen d'un vaste manchon de verre MM'NN', plein d'eau, dont la température est donnée par un thermomètre T, et dont on établit l'égalité de température, soit au moyen d'un agitateur, soit plutôt en insufflant de l'air par un tube qui n'est point représenté sur nos figures.

Fig. 107.

Fig. 108.

Tout ce système est porté par un solide montant de fonte ZZ' (fig. 108) reposant sur trois pieds munis de vis calantes qui servent à rendre verticaux les tubes gradués.

Les lectures de la hauteur du mercure dans les tubes se font par l'intermédiaire d'un viseur, muni de fils croisés, représenté en LL (fig. 108). On peut faciliter ces lectures, en garnissant chacun des tubes d'une petite mire blanche et noire, que l'on fait glisser le long des tubes à la hauteur voulue (fig. 110).



Fig. 110

A la partie supérieure du tube *ab* sont soudés deux bouts de fils de platine KK′, par lesquels on fait passer l'étincelle électrique destinée à produire l'inflammation des mélanges explosifs.

La portion de l'appareil désignée sous le nom de *laboratoire* se compose d'un tube où se font les réactions et d'une cuve à mercure. Le tube-laboratoire est une cloche de verre *gf*, de la même largeur à peu près que le tube mesureur, ou un peu plus large s'il est nécessaire, ouverte à sa base, terminée en haut par un tube capillaire *fer*, de même diamètre que le tube *ahr′* terminant le tube *ab*, et auquel il se relie par le collier à gorge et les robinets *rr′*. La disposition de ce collier à gorge, fréquemment reproduite dans les appareils de Regnault, est représentée à part dans les figures 111 et 112 : le robinet d'acier *r*, relié au tube *ahr′*,

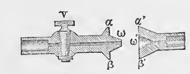


Fig. 111.

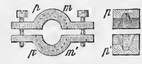


Fig. 112

est terminé, comme le montre la figure 111, par une surface plane αβ et par un cône saillant ω ; le second robinet *r*, celui qui est mastiqué à l'extrémité du tube-laboratoire, est terminé au contraire par une surface plane α′β′ et par un cône rentrant ω′ ; lorsqu'on rapproche les deux parties αβ et α′β′, les deux surfaces coniques s'emboîtent exactement, l'une dans l'autre, et la fermeture devient hermétique si l'on a soin d'interposer entre les deux parties αβ et α′β′ une légère couche d'un corps gras, de suif par exemple (Regnault recommandait pour cet usage le caoutchouc fondu) ; enfin pour maintenir les deux parties jointes, on serre les surfaces des deux cônes au moyen de deux demi-colliers à gorge, *mp*, *m′p′*, représentés dans la figure 112, que deux vis permettent de rapprocher à volonté.

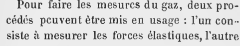
La partie capillaire du tube-laboratoire est serrée par une pince X (fig. 108) que l'on peut ouvrir ou fermer au moyen d'un bouton ; l'intérieur de cette pince est garni de liège : comme le tube est fixé en *r* par le collier à gorge, le serrage de cette pince doit être fait avec précaution, pour éviter la rupture du tube, dans le cas où l'ajustement ne serait pas parfait.

La cuve à mercure est un vase de fonte V (fig. 108) auquel, pour alléger le poids autant que possible, on a donné une forme spéciale que les figures font aisément comprendre. La tablette qui la supporte, peut, au moyen d'une crémaillère *ii* engrenée sur un pignon denté, monter et descendre le long du support ZZ ; un rochet *q* à contrepoids sert à arrêter le pignon, et, par suite, la cuve, dans une position quelconque.

2. Voici maintenant comment fonctionne l'appareil ; pour fixer les idées nous prendrons comme exemple l'analyse d'un mélange d'air et d'acide carbonique :

Le mesureur et le laboratoire sont séparés l'un de l'autre. Le robinet R fait communiquer les deux tubes mesureurs, et le robinet *r′* est ouvert. On verse du mercure par le tube *cd* ; ce mercure monte dans le tube *ab* qu'il remplit, et sort enfin par le robinet *r′* ; on ferme alors ce robinet. Ceci fait, on remplit éga-

lement le tube-laboratoire, en l'enfonçant dans la cuve aussi profondément que possible, et en aspirant à l'aide d'un tube de verre soufflé et joint au robinet, par un caoutchouc (fig. 113), jusqu'à ce qu'un peu de mercure passe dans la boule ; on ferme alors. On procède ensuite à l'introduction, dans le laboratoire, du gaz à analyser, ce qui se fait soit sur la cuve même, soit sur une grande cuve à mercure où l'on a transporté le tube. Le gaz introduit on reporte le laboratoire sur sa cuve, et on procède à l'ajustage des robinets $r\,r'$ que l'on serre fortement au moyen du collier à gorge.



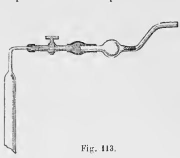


Fig. 113.

Pour faire les mesures du gaz, deux procédés peuvent être mis en usage : l'un consiste à mesurer les forces élastiques, l'autre à mesurer les volumes. Le premier est plus exact, car il n'exige qu'une graduation du tube mesureur en millimètres, tandis que le second nécessite le calibrage rigoureux de ce même tube. Voici les deux manières de procéder :

Le gaz étant dans le laboratoire, on élève aussi haut que possible la cuve à mercure, on ouvre les robinets r et r', et par le robinet R on fait écouler du mercure hors des tubes mesureurs ; le gaz passe alors du tube fg dans le tube ab ; lorsque le niveau du mercure atteint le tube capillaire, on diminue l'ouverture du robinet et on le ferme précisément au moment où la colonne atteint un repère α marqué sur le tube capillaire entre e et r. Il existe alors une certaine différence de niveau entre le ménisque de mercure dans les deux branches ab et cd ; on lit exactement cette différence à l'aide du viseur, après avoir agité l'eau du manchon, et en avoir noté la température, qui ne doit pas changer sensiblement pendant la durée de l'expérience complète. Le gaz dont on mesure la force élastique, est donc à une température t ; il est, en outre, saturé d'humidité, car on a soin de maintenir humecté d'eau le tube ab. Si donc f est la force élastique de la vapeur d'eau à $t°$, H la hauteur du baromètre, et h la hauteur du mercure soulevé, $H + h - f$ représentera la force élastique du gaz supposé sec. Ajoutons que, pour simplifier les calculs, on fera bien d'amener l'eau du manchon à peu près à la température ambiante, ce qui est du reste la meilleure condition pour la maintenir constante ; dans ce cas il ne sera pas nécessaire de ramener à 0° la hauteur barométrique observée, non plus que la hauteur du mercure soulevé dans l'appareil manométrique.

Une fois la force élastique mesurée, on procède aux manipulations que doit subir le gaz ; dans le cas qui nous occupe, il s'agit d'abord d'absorber l'acide carbonique au moyen d'une dissolution concentrée de potasse ; dans ce but on abaisse la cuve à mercure autant que possible, on introduit dans le laboratoire, à l'aide d'une pipette courbe, quelques gouttes de la solution alcaline, on verse du mercure dans le tube cd, puis l'on ouvre les robinets r et r' ; la différence de niveau déterminée par l'addition de mercure, chasse le gaz dans le laboratoire ; on referme les robinets quand le mercure commence à couler par le tube capillaire ref. On laisse alors agir la potasse et, après quelques instants, on fait repasser, comme précédemment, le gaz dans le mesureur, en montant la

cuve et en laissant écouler du mercure par le robinet R. S'il est nécessaire, on répétera le transvasement dans les deux sens, de manière à bien assurer le contact du gaz avec la solution alcaline répandue à la surface du tube laboratoire. Lorsqu'on fait repasser pour la dernière fois le gaz dans le tube mesureur, on a soin de fermer le robinet r au moment précis où le sommet de la colonne parvient au repère α. On ramène ensuite le niveau du mercure dans le tube ab à la position m qu'il occupait lorsqu'on a fait la première mesure ; puis, à l'aide du viseur, on mesure exactement la différence de hauteur h' du mercure dans les deux branches ab et cd et on observe la hauteur barométrique H'. Si la température de l'eau du manchon avait changé depuis la lecture précédente, on la ramènerait à la temperature t en ajoutant soit de l'eau chaude, soit de l'eau froide.

La force élastique du gaz privé d'acide carbonique est donc :

$$(H' + h' - f);$$

par suite, la diminution de force élastique due à l'absorption de l'acide carbonique, est représentée par :

$$(H + h - f) - (H' + h' - f) = H - H' + h - h'$$

et

$$\frac{H - H' + h - h'}{H + h' - f}$$

représente la proportion d'acide carbonique contenue dans le gaz supposé sec.

Procédons maintenant au dosage de l'oxygène. Le laboratoire étant détaché, on le lave à l'eau et on le sèche, d'abord avec du papier buvard, puis en y faisant passer, à l'aide d'une trompe, un courant d'air sec; on le remplit de mercure et on l'ajuste de nouveau au mesureur. La cuve étant remontée, on fait couler du mercure par le robinet R; en ouvrant doucement les robinets rr' on fait arriver le mercure dans la branche capillaire verticale ah du mesureur. On s'arrête lorsque le mercure atteint un repère β marqué sur cette branche; on ramène ensuite le mercure dans le mesureur lui-même au niveau primitif, et l'on observe, avec la lunette, la différence de hauteur h'', et la hauteur du baromètre H''. La force élastique du gaz contenu, supposé sec est donc $H'' + h'' - f$, quantité un peu plus faible (de 1/3000 environ) que celle qui a été mesurée immédiatement après l'absorption du gaz carbonique ; cette perte insignifiante, et sans aucune importance, puisqu'on mesure le nouveau volume, est due à ce qu'une trace du gaz s'est échappée lorsqu'on a détaché le mesureur du laboratoire.

Regnault déterminait l'oxygène par combustion ; pour faire cette combustion, on détache de nouveau le laboratoire et on y introduit de l'hydrogène pur, qu'on fait ensuite passer dans le mesureur, comme il a été dit précédemment. La nouvelle pression du mélange, lorsqu'on a ramené au niveau primitif le mercure du mesureur est égale à $H''' + h''' - f$, H''' étant la hauteur barométrique, h''' la différence de niveau dans les deux tubes. Avant de faire la combustion, il est bon d'attendre un certain temps pour laisser les gaz se mélanger, ou, ce qui vaut mieux, faire passer le mélange à deux ou trois reprises, du mesureur

dans le laboratoire et du laboratoire dans le mesureur ; au dernier passage, on a soin que le mercure descende jusqu'au bas du tube capillaire $a\,h$, afin que tout le gaz prenne part à la combustion. On fait alors passer l'étincelle.

Après l'explosion, on détermine dans le mesureur un léger excès de pression, en versant du mercure dans l'autre branche; puis, en ouvrant lentement les robinets r et r', on laisse le gaz se détendre jusqu'à ce que la colonne mercurielle du tube capillaire affleure le repère β. Les robinets r et r' sont fermés ; le mercure du mesureur est ramené au niveau primitif; la nouvelle pression est $H^{iv}+h^{iv}-f$; la pression du gaz brûlé est donc :

$$(H'''+p'''-p)-(H^{iv}+h^{iv}-f)=H'''-H^{iv}+h'''-h^{iv},$$

par suite, la pression de l'oxygène contenu dans le gaz sec est :

$$\frac{1}{3}\,H'''-H^{iv}+h'''-h^{iv}$$

et la proportion d'oxygène contenue dans le gaz privé d'acide carbonique est égale à :

$$\frac{1}{3}\,\frac{H'''-H^{iv}+h'''-h^{iv}}{H''+h''-f}$$

d'où l'on déduit aisément la proportion contenue dans le mélange primitif.

3. On peut évidemment appliquer cet appareil à des analyses d'un genre quelconque, puisque, toutes les absorptions se faisant dans un tube séparé du mesureur, on n'est pas, comme dans la méthode de Bunsen, obligé de se restreindre à l'emploi d'un petit nombre de réactifs solides, plus ou moins difficiles à préparer et à manier. Quand on est obligé d'employer de grandes quantités de réactifs absorbants, il est bon de se servir de tubes-laboratoires portant au sommet un renflement assez grand pour contenir à la fois le gaz et le liquide, l'agitation devient ainsi plus facile et plus parfaite.

Bien que le nombre des diverses manipulations soit assez grand, la durée d'une expérience totale n'est pas très longue; ainsi l'analyse ci-dessus peut être effectuée en moins de trois quarts d'heure.

La précision est très grande, puisque l'on ne mesure que des hauteurs de mercure, le volume du gaz étant toujours le même ; on n'a pas à craindre des erreurs de jaugeage des tubes, puisqu'il est inutile de connaître leurs capacités. La mesure des hauteurs se fait fort exactement à 1/10 de millimètre près, lorsqu'on se sert, comme nous l'avons dit, pour lire les divisions marquées sur les tubes, d'un viseur, dont le but n'est que d'éviter les erreurs de parallaxe. On pourrait d'ailleurs faire ces lectures avec une précision plus grande encore, si l'on se servait d'un cathétomètre.

4. L'appareil peut être employé par une autre méthode, consistant à mesurer les volumes et à rendre les forces élastiques constantes. Les manipulations sont les mêmes. Seulement, il faut d'avance procéder à un calibrage rigoureux du tube mesureur. Ce calibrage se fait très exactement sur

l'appareil tout monté; on remplit entièrement de mercure le mesureur, et, tout en maintenant l'eau à température constante, on fait écouler du mesureur seul des quantités successives de mercure que l'on pèse après avoir noté chaque fois le niveau du mercure sur l'échelle du tube ; il est donc facile de construire ainsi une table indiquant les volumes réels correspondant aux diverses divisions marquées.

Appareil de Frankland et Ward.

L'appareil de Frankland et Ward (*Chem. Soc., J.*, VI, p. 197) est une modification de l'appareil de Regnault; dans ce système les effets de la pression atmosphérique sont supprimés; les gaz sont mesurés en volumes avec certaines précautions qui permettent d'obtenir des résultats très précis.

1. L'instrument est monté sur un trépied A (fig. 114) muni de vis calantes; une colonne verticale BB supporte d'un côté la cuve à mercure C, construite en gutta-percha, et rendue mobile le long de la tige BB au moyen d'une roue dentée *aa*, et d'une crémaillère; de l'autre côté se trouve un cylindre de verre entourant les tubes mesureurs. Ce cylindre a 90 centimètres de longueur et 10 centimètres de largeur; son extrémité inférieure est solidement mastiquée dans un collier de fer, qui peut lui-même être vissé sur la plaque *d*, formant une fermeture hermétique, grâce à l'interposition d'une rondelle de caoutchouc. Cette plaque *d* est percée de trois trous où sont fixées les armatures métalliques *eee*. Un robinet à deux voies *f* et un robinet ordinaire *g*, permet de faire communiquer les tubes mastiqués en *eee*, soit entre eux, soit avec l'orifice extérieur *h*. F, G et H sont trois tubes de cristal de 15 à 20^{mm} de diamètre intérieur; autant que possible les deux tubes F et H doivent avoir exactement le même diamètre, pour éviter toute différence d'action capillaire; le tube G est un peu plus large et se prolonge au dehors du cylindre

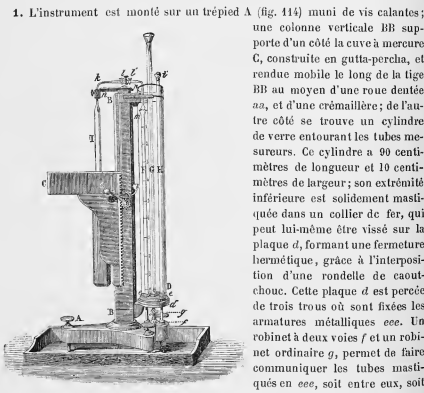


Fig. 114.

de verre. Le tube H porte une graduation en millimètres; à son extrémité, en *i*, se trouve un petit rétrécissement que ferme un bouchon de verre, de 2^{mm} de diamètre environ. Le tube F est percé de deux trous en *mm* où sont scellés deux fils de platine qui permettent de faire jaillir à l'intérieur l'étincelle électrique; il se termine comme dans l'appareil Regnault par un tube capillaire, mastiqué dans une petite garniture de fer *l'*.

Ce tube F doit être divisé en 10 parties d'égale capacité; pour faire cette division on le remplit entièrement de mercure qu'on verse par le tube supplémentaire G, et on laisse écouler le liquide jusqu'à ce que son niveau atteigne exactement le trait marqué d'avance 10, qui correspond sur l'autre tube H, divisé en millimètres, à la division zéro; le mercure écoulé est pesé avec soin; après avoir de nouveau rempli le tube on en laisse couler successivement des poids représentant chacun le 1/10 du poids total, et on marque une division au sommet de chacun des ménisques observés après chaque écoulement partiel; ces divisions sont faites au moyen de petits anneaux de cuivre qu'on glisse le long des tubes. En prenant les précautions convenables pour éviter tout changement dans la température du mercure, on obtient de cette manière une graduation fort exacte. Cependant il peut être plus pratique de calibrer ce tube de la manière suivante : les 10 anneaux sont placés d'avance sur le tube à des distances à peu près égales les uns des autres; puis les tubes F et H communiquant entre eux, on laisse écouler du mercure de manière à détendre un certain volume de gaz contenu dans le tube F, et à chaque passage du ménisque devant les divisions arbitrairement fixées sur le tube F, on lit les hauteurs du mercure en millimètres sur l'échelle du tube communiquant H, ce qui permet de déterminer les volumes correspondant à chacune des parties limitées par les anneaux.

Il faut maintenant déterminer la hauteur de chacune des neuf divisions supérieures sur le tube F, au-dessus de la plus basse des divisions, soit la dixième; ceci se fait très exactement comme il suit : l'instrument étant bien calé, on remplit le tube G de mercure, on ouvre le robinet *l*, et le robinet à entonnoir *i*, et on tourne le robinet *f* dans la position convenable pour faire communiquer les tubes F et H avec le tube supplémentaire G; si l'on ouvre alors lentement le robinet *g*, le mercure s'élève en F et en H; on arrête l'ascension lorsque le sommet du ménisque coïncide exactement avec la neuvième division de F : on observe alors la hauteur en H. Comme la dixième division de F correspond avec le zéro de l'échelle en H, il est évident que le nombre ainsi observé correspond à la hauteur de la neuvième division au-dessus du point zéro. On fait une observation semblable pour chacune des autres divisions du tube F.

Le gros cylindre D est rempli d'eau destinée à maintenir la température constante. Au lieu de corriger par de petites additions d'eau froide ou d'eau chaude, comme dans l'appareil Regnault, les légères variations de la température, Frankland fait passer dans le cylindre un courant continu d'eau prise sur les conduites du laboratoire et dont le trop-plein s'écoule par le haut du cylindre. Cette petite modification rend plus certaine l'égalité de température. Néanmoins, on observe de temps en temps de légères variations.

Le tube-laboratoire ressemble à celui de l'appareil Regnault; le mode de jonction entre le laboratoire et le mesureur est le même.

Avant les mesures, les tubes F et H doivent être saturés d'humidité, au moyen de quelques gouttes d'eau.

Les trois tubes étant mis en communication l'un avec l'autre, on verse du mercure en G jusqu'à ce que le liquide déborde dans la petite coupe *i*; on ferme alors le tube à l'aide du bouchon de verre en *i*; le robinet en *l* est également fermé, lorsqu'on voit le mercure commençant à couler par le tube capillaire. Les tubes F et H sont alors remplis de mercure.

Bien que, par le mode de remplissage, il ne puisse guère se produire des bulles d'air adhérentes le long des parois du verre, cependant une couche gazeuse invisible, de très mince épaisseur, existe encore entre les tubes et le métal; pour s'en débarrasser, on fait couler du mercure par le tube de sortie *h*, de manière à déterminer dans les deux tubes F et H un vide partiel; et on abandonne l'appareil en cet état pendant une heure; la mince couche d'air dont il s'agit se diffuse lentement dans l'espace raréfié, et si l'on vient alors à remplir de nouveau en versant du mercure en G, on constate que cet air s'est rassemblé au sommet de chaque tube sous la forme d'une très petite bulle. Il est alors facile de chasser ces bulles en ouvrant un instant le robinet *l* et le bouchon *i*.

2. Le tube-laboratoire I étant rempli de mercure, on l'ajuste au mesureur à l'aide du collier à gorge; l'appareil est alors prêt à fonctionner. Les détails de manipulation, introduction des réactifs, transvasement du gaz, sont les mêmes que dans l'appareil Regnault et n'ont pas besoin d'être de nouveau décrits. Cependant le mode de lecture du volume gazeux présente quelques particularités. Quand le gaz a passé dans le tube F, on laisse sortir par le robinet *f* un peu de mercure de manière à avoir dans le tube H un espace vide de quelques centimètres, et l'on ferme le robinet quand la surface du métal en F est au-dessous d'une division, le tube H fonctionne ainsi comme un tube barométrique; on verse alors avec précaution du mercure en G, jusqu'à ce que le ménisque en F corresponde *exactement* à l'une des divisions de ce tube, ce dont on s'assure en visant avec une lunette. On lit alors la hauteur du mercure dans le tube H. Si par exemple la division à laquelle le gaz détendu s'est arrêté en F est la quatrième, on devra retrancher du nombre lu sur le tube H la hauteur de cette quatrième division au-dessus du zéro du tube; le reste exprime le volume du gaz; mais pour pouvoir comparer ce volume avec les lectures suivantes faites sur le tube F, le nombre ainsi obtenu, qui représente la pression du gaz, doit être ramené à ce qu'il aurait été si le gaz avait été dilaté jusqu'à la dixième division de F. Ceci se fait simplement en multipliant le nombre représentant la pression du gaz par une fraction dont le dénominateur est 10, et dont le numérateur est le numéro de la division jusqu'à laquelle le gaz a été dilaté. Dans le cas que nous avons cité, cette fraction serait donc 0,4.

Cet instrument est considéré par ses auteurs comme notablement supérieur à celui de Regnault; il présente néanmoins, comme celui-ci, de sérieux inconvénients : le principal est la fragilité de l'ensemble, surtout du tube-

laboratoire, dont le poids est assez considérable lorsque le système est rempli de mercure, et qui est soutenu par un mince tube capillaire, sujet à céder au moindre choc. La jonction hermétique des autres tubes dans leurs armatures est également difficile à maintenir.

3. Citons comme exemple une analyse de l'air exécutée avec cet appareil.

Volume de l'air. (Déterminé à la 5e division.)

Hauteur du mercure en H.	673mm,0
Hauteur de la 5e division au-dessus du zéro.	383 ,0
Pression corrigée du gaz.	290 ,0
Coefficient ×.	0 ,5
Pression corrigée du gaz pour la 10e division.	145 ,0

Volume après addition d'hydrogène. (Déterminé à la 6e division.)

Hauteur du mercure en H.	772mm,3
Hauteur de la 6e division au-dessus du zéro	304 ,0
Pression corrigée.	468 ,3
Coefficient ×.	0 ,6
Pression corrigée pour la 10e division.	280 ,98

Volume après explosion. (Déterminé à la 5e division.)

Hauteur du mercure en H	763,3
Hauteur de la 5e division au-dessus du zéro	383,0
Pression corrigée.	380,3
Coefficient ×.	0,5
Presion corrigée pour la 10e division.	190,15

Résultats.

Volume d'air employé.	145,00
Volume d'oxygène..	30,276

D'où la composition en volume :

Azote.	79,120
Oxygène..	20,880

Appareil de Mc Leod.

L'appareil de Mc Leod rappelle par certains côtés celui de Regnault ou celui de Frankland et Ward : il diffère essentiellement de ce dernier par la suppression du tube destiné à la mesure des pressions.

1. La figure 115 représente l'ensemble de cet appareil. A est un tube mesureur de 90 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre; ce tube est gradué en 10 parties, la première division se trouve à 25 millimètres du sommet, la seconde à 50 millimètres, la troisième à 100, les suivantes de 100 en

100 millimètres. Des fils de platine sont scellés en haut de ce tube, qui se ter-

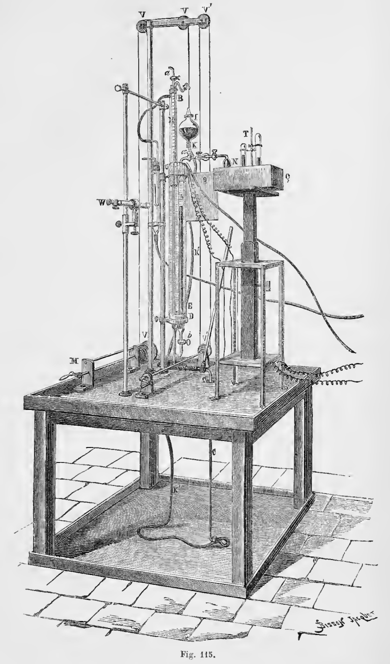


Fig. 115.

mine par une partie capillaire recourbée et par un robinet de verre a; à la base,

le tube A est terminé par un gros robinet de verre b communiquant avec un tube barométrique B par l'intermédiaire d'un caoutchouc; le tube B est large de 5 millimètres et long de $1^m,20$, il est gradué en millimètres sur toute son étendue; son sommet porte un robinet de verre d; l'extrémité inférieure est recourbée et reliée par un tube de caoutchouc à un robinet et à un tube C qui passe à travers la table et qui est long d'environ 90 centimètres. Le support D maintient les deux tubes et porte en même temps un grand cylindre E fermé par un bouchon de caoutchouc D au travers duquel passent les tubes; un anneau G fixé sur le même support maintient le cylindre à la partie supérieure; ce cylindre est constamment traversé par un courant d'eau qui s'écoule au moyen d'un tube H fonctionnant comme un siphon, et enveloppant une partie du tube B.

A l'extrémité du tube étroit C est fixé un tube de caoutchouc K entoilé (1), communiquant avec un réservoir de mercure L, que l'on peut élever ou abaisser au moyen de la manivelle M par l'intermédiaire des poulies VV et d'une corde; ce tube étant soumis à une pression assez forte, il arrive quelquefois que le mercure traverse les pores du caoutchouc; pour recueillir le métal, il est bon d'entourer la partie inférieure d'un tube plus large et flexible.

Le robinet capillaire A peut communiquer avec un tube-laboratoire N large et court, d'environ 150 centimètres cubes, reposant sur une petite cuve à mercure qui porte une tige et deux anneaux pour maintenir les tubes, et qui peut être élevée ou abaissée sur un support; la jonction du laboratoire et du tube se fait au moyen d'un collier à gorge, un peu différent de celui de Regnault.

Voyons maintenant le fonctionnement de cet appareil :

Le réservoir de mercure L est abaissé et rempli de mercure; les robinets étant tous ouverts et le tube-laboratoire détaché, on relève peu à peu le réservoir L; le tube A se remplit et l'on ferme le robinet a; on continue alors à relever le réservoir à une hauteur suffisante pour que le mercure s'écoule par le robinet d placé au sommet du tube barométrique; lorsque celui-ci est plein, on ferme les robinets. Il faut maintenant introduire dans le tube barométrique quelques gouttes d'eau, ce qui se fait aisément en abaissant lentement le réservoir un peu au-dessous du robinet d que l'on a mis en communication avec une petite pipette contenant de l'eau, et qu'on ferme dès que quelques gouttes de liquide ont pénétré; on procède de la même manière pour faire pénétrer dans le tube A une petite quantité d'eau.

Pour éliminer les quelques bulles d'air qui pourraient rester, adhérentes aux parois des tubes, on abaisse de nouveau le réservoir, les robinets étant fermés, ce qui produit un vide dans l'appareil; les bulles d'air se dégagent et se rassemblent au sommet des tubes lorsqu'on relève le réservoir; cette manœuvre a aussi l'avantage d'étaler l'eau à la surface des tubes. Pendant cette opération, il est à craindre que le mercure, venant à frapper brusquement le sommet des tubes, les brise; on prévient cet accident en réglant l'accès du mercure par l'intermédiaire du robinet c, qui est commandé par une longue clef de bois; lorsque le réser-

(1) Sur notre dessin le tube de caoutchouc KK', communiquant avec le réservoir, a été un peu écarté de sa position verticale afin de laisser plus de clarté à l'ensemble. Il est évident que ce tube devrait tomber tout droit.

voir est de nouveau à un niveau plus élevé que le sommet du tube barométrique, on ouvre les robinets *a* et *d* pour chasser l'air et l'eau que renfermaient les deux tubes.

On procède ensuite à la détermination des hauteurs de mercure qui correspondent, dans le baromètre, aux différentes divisions du tube-mesureur A ; dans ce but, on fait sortir tout le mercure des tubes, on le laisse rentrer peu à peu jusqu'à ce que le sommet du ménisque coïncide exactement avec la division la plus basse du tube-mesureur. Le robinet C, avec sa longue tige, sert ici à régler avec précision l'accès du mercure. La lecture est faite au moyen d'une lunette à court foyer W, placée assez près de l'appareil pour qu'on puisse manœuvrer le robinet C tout en faisant l'observation dans la lunette. Une manivelle communiquant avec les poulies V', V' permet de faire mouvoir un écran O et de le placer à une hauteur convenable pour faciliter la lecture. En tournant la lunette vers le tube barométrique, on peut noter exactement la hauteur du mercure dans celui-ci. Comme les deux tubes communiquant A et B ne renferment tous deux que de la vapeur d'eau et sont tous deux à la même température, il est évident que les colonnes de mercure se font équilibre et que les différences de niveau observées ne sont dues qu'à des effets capillaires. La même opération est répétée pour chacune des divisions du tube A.

2. Pour calibrer le mesureur, on le remplit d'eau et l'on pèse le volume d'eau contenu dans l'intervalle de deux divisions ; le tube A est donc rempli par une manœuvre facile à concevoir ; le robinet *b* est fermé et le réservoir L est levé jusqu'à ce que le mercure remplisse le baromètre ; en ouvrant le robinet *a* et en tournant avec précaution le robinet *b*, on fait écouler l'eau jusqu'à ce que le mercure, remontant dans le tube A, vienne affleurer la division inférieure ; puis on recueille dans un vase taré l'eau qui s'écoule pendant que le mercure passe de la division inférieure à la suivante ; cette eau est pesée et son poids, auquel on fait subir les corrections de température convenables, permet de calculer le volume compris entre les deux divisions du tube-mesureur ; pour compléter le calibrage, il ne reste qu'à répéter cette opération à chacune des divisions ; on obtient ainsi une table du genre de celle-ci :

DIVISIONS dans le tube diviseur.	HAUTEUR DU MERCURE correspondant dans le tube barométrique à chaque division du mesureur.	VOLUMES en centimètres cubes.
1	756,9	8,6892
2	706,7	18,1621
3	606,8	36,9307
4	506,5	55,7344
5	406,8	74,4299
6	306,8	93,3306
7	206,9	112,4165
8	107,0	131,6335
9	7,1	151,1623

3. On remplit de mercure le tube-laboratoire, soit en aspirant par le robinet (voyez p. 177), soit en siphonnant l'air par un tube qu'on introduit sous le mercure jusqu'au sommet. Après avoir graissé légèrement la surface de la pièce d'acier qui forme la jonction des deux parties, on réunit le laboratoire et le mesureur, ce dernier étant lui-même plein de mercure.

Avant de faire passer dans le laboratoire le gaz à analyser, on vérifie, en ouvrant les robinets capillaires, et en élevant le réservoir L, qu'aucune matière étrangère n'est venue obstruer les tubes capillaires, et que le mercure y circule librement.

On introduit le gaz dans le laboratoire, et, le robinet C étant ouvert, on y fait arriver un courant de mercure. Le robinet C est ensuite fermé, ce qui arrête l'écoulement du mercure; puis le réservoir L est abaissé d'une quantité suffisante (par exemple jusqu'au niveau de la table) pour déterminer le passage du gaz dans le mesureur lorsqu'on ouvre le robinet C; la construction de ce robinet exige beaucoup de précision.

Le gaz étant ainsi transvasé du laboratoire dans le mesureur, on ferme le robinet *a* et on laisse encore couler du mercure jusqu'à ce que le niveau dans le tube A descende un peu au-dessous d'une division donnée. On choisira telle ou telle des divisions, selon le volume de gaz et selon le genre d'expérience. S'il est possible d'opérer toutes les lectures ultérieures en ramenant le niveau à la même division, les calculs se trouveront simplifiés. Lorsque la coïncidence du niveau du mercure avec la division est à peu près établie, on installe la mire à la hauteur convenable, on observe à travers la lunette, et on manœuvre le robinet C, jusqu'à ce que la coïncidence soit tout à fait exacte. On lit ensuite le baromètre.

La tension du gaz en millimètres est exprimée par la différence entre le nombre lu sur le baromètre, et le nombre de la table de calibrage correspondant à la division où la lecture a été faite dans le mesureur. La même table indique le volume du gaz qu'on ramène à zéro et à la pression normale. Il n'y a pas de correction à faire relativement à la tension de la vapeur d'eau, si l'on opère constamment avec les tubes humides, comme nous l'avons dit plus haut.

Pour déterminer les absorptions, on fait passer dans le tube-laboratoire quelques gouttes de réactif; on transvase le gaz, on fait passer une certaine quantité de mercure d'un tube dans l'autre pour assurer le contact de toutes les parties du gaz avec le réactif; enfin, on le transvase en entier dans le tube-mesureur, et, après avoir ramené le mercure à la même division, ou à une autre, s'il n'est pas possible de faire autrement, on observe de nouveau le baromètre, et ainsi de suite. Dans cet appareil, comme dans celui de Regnault, il est nécessaire, et quelquefois assez difficile, d'éviter toute introduction du réactif dans le tube-mesureur.

Les combustions eudiométriques se font de la manière suivante: Le gaz est mesuré, puis renvoyé dans le laboratoire où on l'additionne d'oxygène ou d'hydrogène; on le mesure de nouveau dans le mesureur; il faut avoir soin, quand il y a lieu, d'atténuer la violence de l'explosion en employant un excès d'oxygène ou d'hydrogène; on peut aussi atténuer cette explosion en abaissant beaucoup le réservoir de mercure de manière à détendre le gaz; on ferme ensuite *a* et *b* et

l'on fait passer l'étincelle. Avant d'approcher les fils de l'appareil d'induction, on abaisse le niveau de l'eau dans le cylindre en faisant descendre le tube de verre communiquant avec le siphon qui est représenté à gauche de la figure. L'orifice d'écoulement du siphon étant abaissé, l'eau s'écoule plus vite et laisse à découvert les fils de l'eudiomètre. Quand la détonation est faite, on rétablit le débit primitif du siphon, et on fait de nouveau la lecture.

4. Voici, comme exemple des manipulations, une analyse d'un mélange d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique. Les mesures sont faites en ramenant le mercure à la division 1 qui correspond, dans l'instrument dont il s'agit, à la capacité 8,6892^{cc}.

Gaz initial.

Température de l'eau	15°,4
Hauteur du mercure dans le tube barométrique	980^{mm},4
Hauteur correspondant à la division 1, d'après la table	756 ,9
Pression du gaz	233 ,6

Gaz ayant été traité par la potasse.

Hauteur du mercure dans le baromètre	941 ,7
Hauteur correspondant à la division 1	756 ,9
Pression du gaz privé d'acide carbonique	184 ,8
Pression initiale	223 ,6
Pression après l'absorption de CO^2	184 ,8
Pression de l'acide carbonique	38 ,8

Gaz traité par le pyrogallate de potasse.

Hauteur du mercure dans le baromètre	885 ,4
Hauteur correspondant à la division 1	756 ,9
Pression de l'azote	128 ,5
Pression de l'oxygène et de l'azote	184 ,8
Pression de l'azote	128 ,5
Pression de l'oxygène	56 ,3

En résumé.

Pression de l'azote	128^{mm},5
Pression de l'oxygène	56 ,3
Pression de l'acide carbonique	38 ,8
Pression du gaz initial	223 ,6

La composition centésimale du gaz s'obtiendra par une proportion. Si l'on veut calculer en centimètres cubes, on aura pour la pression 760 et à zéro :

$$\frac{8,6892 \times 128,5}{760\,(1+\alpha t)} = 1,3906^{cc} \text{ d'azote,}$$

$$\frac{8,6892 \times 56,3}{760\,(1+\alpha t)} = 0,6093^{cc} \text{ d'oxygène,}$$

$$\frac{8,6892 \times 38,8}{760\,(1+\alpha t)} = 0,4199^{cc} \text{ d'acide carbonique,}$$

$$\frac{8,6892 \times 223,6}{760\,(1+\alpha t)} = 2,4198^{cc} \text{ de gaz initial.}$$

5. Si l'on a beaucoup d'expériences du même genre à faire, on peut simplifier les calculs en construisant un tableau des logarithmes des nombres

$$\frac{8,6892}{1+\alpha t}$$

et ainsi de suite pour les autres divisions du mesureur; cette table aura la forme suivante :

TEMPÉRATURE. t.	DIVISION 1. Log $\frac{8,6892}{1+\alpha t}$.	DIVISION 2. Log $\frac{18,1621}{1+\alpha t}$.	DIVISION 3. »
15°,0	$\bar{2}$,03492	$\bar{2}$,35511	»
15°,1	$\bar{2}$,03477	$\bar{2}$,35496	»
15°,2	$\bar{2}$,03462	$\bar{2}$,35481	»
15°,3	$\bar{2}$,03447	$\bar{2}$,35466	»
15°,4	$\bar{2}$,03432	$\bar{2}$,34451	»
»	»	»	»
»	»	»	»
»	»	»	»

On aura les logarithmes des quantités de gaz en ajoutant les logarithmes des tensions à ceux de la table précédente; le calcul est alors extrêmement court; ainsi :

Log correspondant à la division 1, soit $\frac{8,6892}{(1+\alpha\times 15°,4)}$	$\bar{2}$,03432
Log 128,5 = (pression de l'azote).	$\bar{2}$,10890
Log de la quantité d'azote.	0,14322
Volume de l'azote à 0° et 760 millim.	1^{cc},3906
Log $\frac{8,6892}{1+\alpha\times 15°,4}$	$\bar{2}$,03432
Log 53,6 = pression de l'oxygène.	1,75051
Log de la quantité d'oxygène.	$\bar{1}$,78483
Volume de l'oxygène à 0° et 760 millim.	0^{cc},6083
Log $\frac{8,6892}{1+\alpha\times 15°,4}$	$\bar{2}$,03432
Log 38,8 = pression de l'acide carbonique.	1,58883
Log. de la quantité d'acide carbonique.	$\bar{1}$,62315
Volume de l'acide carbonique à 0° et 760 millim.	0^{cc},4199
Log $\frac{8,6892}{1+\alpha\times 15°,4}$	$\bar{2}$,03432
Log 223,6 = gaz initial.	2,34947
Log de la quantité de gaz initial.	0,38379
Volume du gaz initial à 0° et 760 millim.	2^{cc},4198

d'où

Azote	1cc,391
Oxygène	0 ,609
Acide carbonique	0 ,420

6. Citons encore un exemple plus compliqué; c'est l'analyse d'un mélange renfermant, outre des carbures, les gaz O, Az, H, CO, CO^2.

On introduit le gaz dans le laboratoire, puis dans le mesureur; on le lit à la seconde division :

Température, 16°,6.	
Hauteur du mercure dans le baromètre	989,0
Hauteur du mercure dans le tube mesureur	706,8
Pression du gaz à 16°,6	282,2

On introduit dans le laboratoire un peu de potasse, et on y fait repasser le gaz; après avoir laissé couler quelque temps le mercure pour mélanger, on mesure de nouveau :

Hauteur du baromètre	984,0

On introduit dans le laboratoire (contenant déjà de la potasse) de l'acide pyrogallique en solution. Après dix minutes de contact, on mesure :

Hauteur du baromètre	983,6

De ces deux lectures on tire :

Pression de l'acide carbonique	5,0
Pression de l'oxygène	0,4

soit 1,772 p. 100 d'acide carbonique, et 0,142 p. 100 d'oxygène.

Le résidu consiste en hydrogène, azote, oxyde de carbone, gaz des marais, et carbures absorbables par l'acide sulfurique fumant (1). On a donc :

Gaz initial	100,000
Oxygène et acide carbonique	1,914
$C^{2n}H^{2n}$, C^2H^4, H, CO, Az	98,086

Pour continuer l'analyse, on détache le laboratoire, on le lave, on le sèche, et on le joint de nouveau au mesureur. Comme il peut y avoir eu de petites pertes, il est bon de faire passer le gaz du mesureur dans le laboratoire, puis du labotoire dans le mesureur, et de lire de nouveau.

Hauteur du baromètre	983,3
Hauteur dans le tube-mesureur	706,8
Pression de la somme des gaz résidus	276,5

On introduit dans le laboratoire une balle de coke imprégnée d'acide sulfurique fumant, et on la laisse une heure en contact avec le gaz; la balle étant

(1) Un pareil gaz, qui est un gaz d'éclairage, renferme encore bien d'autres substances dont le dosage est négligé dans l'exemple ci-dessus; par exemple, l'acétylène et la vapeur de benzine. Nous citons les chiffres tels qu'ils sont donnés par l'auteur, tout en faisant des réserves sur l'interprétation à donner aux résultats. (Voyez *Analyse des gaz pyrogénés*, p. 107.)

retirée, on absorbe avec la potasse les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, d'acide sulfureux et carbonique; puis on mesure :

Hauteur du baromètre après l'absorption	969,3
Pression des gaz $C^{2n}H^{2n}$	14,0

Le premier résidu contenait donc 4,966 p. 100 de gaz absorbable par l'acide sulfurique.

Il reste à déterminer dans le second résidu H, Az, CO et C^2H^4. Si le volume de gaz est trop grand pour une combustion eudiométrique, on en laisse perdre une partie; on ajuste un nouveau tube-laboratoire, plein de mercure, et l'on fait la lecture, en détendant beaucoup le gaz dans ce cas, par exemple jusqu'à la troisième division du mesureur.

Hauteur dans le baromètre	642,2
Hauteur dans le mesureur	606,7
Pression du second résidu	35,5

On ajoute un excès d'oxygène, environ cinq fois le volume du gaz. Pour apprécier commodément la quantité d'oxygène ajoutée, on peut à l'avance graduer grossièrement le tube-laboratoire. On fait passer dans le mesureur le mélange d'oxygène et de gaz combustible; la nouvelle lecture donne :

Hauteur dans le baromètre	789,5

On détermine l'explosion ; si celle-ci doit être violente, on a eu soin de détendre beaucoup le gaz, pour prévenir la rupture du tube. Avant de produire l'explosion on a fermé le robinet *b* au bas de l'eudiomètre; on l'ouvre de nouveau quand l'étincelle a passé. Nouvelle lecture :

Hauteur dans le baromètre	732,5

La contraction est représentée par la différence entre ces deux derniers nombres, soit :

Hauteur avaat l'explosion	789,5
Hauteur après l'explosion	732,5
Contraction	57,0

On reprend le gaz dans le laboratoire où l'on a introduit de la potasse :

Hauteur après l'explosion	732,5
Hauteur après l'absorption de l'acide carbonique	715,8
Acide carbonique produit	16,7

On ajoute alors de l'hydrogène au mélange (3e résidu) en quantité suffisante pour brûler tout l'oxygène qui reste. On lit de nouveau :

Hauteur après addition d'hydrogène	1031,3

Nouvelle explosion et nouvelle lecture :

Hauteur après l'explosion	706,7
La différence entre ces deux derniers nombres, soit	324,6

représente trois fois l'excès d'oxygène dans le 3e résidu, d'où

Excès d'oxygène	108,2

La quantité d'azote se déduit des données précédentes :

Hauteur du mercure après l'absorption de CO^2	715,8
Hauteur dans le mesureur à la division 3	606,7
Azote + Excès d'oxygène	109,1
Excès d'oxygène	108,2
Azote	0,9

Les données déjà acquises sont, pour 100 volumes du gaz initial :

CO^2	1,772
O	0,142
$C^{2n}H^{2n}$	4,966
Somme	6,880
H, CO, C^2H^4, Az, par différence	93,120

Il reste à calculer les résultats de la combustion, soit la teneur du gaz en H, CO, C^2H^4 et Az, On y parvient au moyen des équations eudiométriques suivantes, dans lesquelles x représente l'hydrogène, y l'oxyde de carbone, z le formène, u l'azote ; désignons par m la contraction et par n l'acide carbonique produit, et a l'oxygène consommé :

$$u = V - x - y - z$$

$$\frac{3}{2}x + \frac{y}{2} + 2z = m$$

$$y + z = n$$

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{2} + 2z = a.$$

Ce qui donne, pour 100 volumes du gaz brûlé :

Hydrogène	46,952
Oxyde de carbone	5,684
Formène	38,122
Azote	2,361 (1)

La composition définitive du gaz est donc :

Hydrogène	46,952
Formène	38,122
$C^{2n}H^{2n}$	4,966
Oxyde de carbone	5,684
Acide carbonique	1,772
Oxygène	0,142
Azote	2,361
Total	99,999

(1) Cette dernière analyse par combustion pourrait être simplifiée si l'on absorbait au préalable l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux.

Il est évident d'ailleurs que cette analyse n'est pas complète, en ce sens qu'elle n'indique pas la composition des carbures $C^{2n}H^{2n}$. On pourrait déterminer la nature de ces carbures en procédant à une nouvelle combustion sur le gaz initial (débarrassé d'oxygène et d'acide carbonique). Les résultats de la nouvelle combustion, combinés à ceux de la combustion dans laquelle les carbures $C^{2n}H^{2n}$ ont été éliminés, permettraient de se faire une idée de la composition de ces carbures. Mais l'expérience devient assez complexe et les conclusions incertaines.

Dans ce qui précède, on a supposé la température du gaz invariable pendant toute la durée de l'expérience : comme l'ensemble de ces opérations dure au moins six ou sept heures, il est évident que cette condition n'est généralement pas réalisée dans la pratique, et qu'il y a lieu le plus souvent de faire des corrections pour rendre les divers volumes de gaz comparables.

Appareil de Frankland et Armstrong.

1. — Voici encore un appareil (fig. 116), dont la disposition est à peu près celle des trois précédents, mais plus simple; il rend de bons services dans certains cas particuliers :

Le tube *acd* est le mesureur; il présente une partie large de 0,370 de longueur 0,018 de diamètre intérieur; la partie rétrécie *c* a 0,040 de long et 0,007 de diamètre; la partie *d* a 0,175 de long et 0,0025 de diamètre. Ce tube est gradué, de bas en haut, à des intervalles de 10^{mm}; la partie très étroite *d* est divisée en millimètres. Cette partie se termine par un robinet d'acier *f*, que l'on peut, au moyen du collier à gorge (fig. 117) relier au robinet *h* du tube laboratoire K. Le tube *bb* qui communique avec le précédent par le tube à deux branches *q*, est long de 1^m,20 et large de 0,006; il est gradué en millimètres. Les graduations de ces deux tubes ne commencent qu'à des hauteurs suffisantes, pour qu'aucune partie de la graduation ne soit masquée par le bouchon de caoutchouc *o* et le socle *p* de l'appareil. Le bouchon *o* à travers lequel passent les deux tubes est destiné à supporter autour d'eux un gros manchon de verre rempli d'eau à température constante : cette température est indiquée par un thermomètre.



Fig. 117.

Au-dessous du socle, un tube de caoutchouc solidement relié à la pièce *q* fait communiquer ensemble le réservoir de mercure et les deux tubes gradués. Ce tube, ainsi que les deux bouts *z* et *z'*, doit être fait de fort caoutchouc entoilé, pour résister à la pression exercée par la colonne de mercure descendant du réservoir L. Ce tube de caoutchouc peut être serré entre les deux branches de la pièce *r* fonctionnant comme un robinet.

La base A est reliée à une tige métallique de 1^m,40 de longueur, dont la branche coudée au sommet porte deux poulies. Sur ces deux poulies se meut le fil destiné à élever ou à abaisser le réservoir L plein de mercure. Lorsqu'on veut fixer le

réservoir au sommet de l'appareil, on enroule l'extrémité de la corde z autour d'un crochet v, soudé à la tige métallique, et on la fixe au-dessous à une boucle u; dans cette position, le réservoir dépasse de 10 centimètres environ la hauteur du robinet f. Par ce mode de suspension qui est simple et assez commode, le réser-

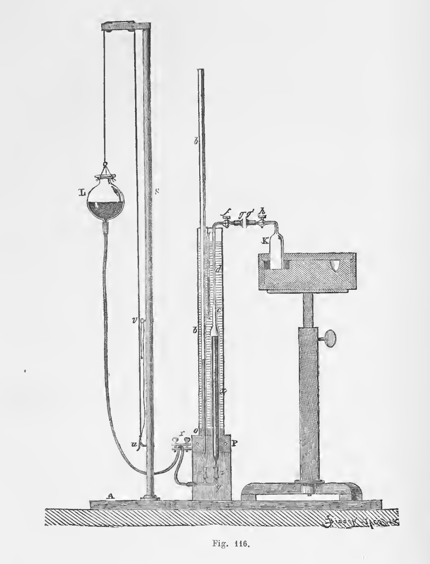


Fig. 116.

voir est exposé, pendant les mouvements, à se choquer contre la tige métallique; on prévient tout accident en protégeant la partie centrale de ce réservoir par une épaisse bande de caoutchouc.

La cuve à mercure est une boîte de bois épais, de 26^{cc} de long sur 8 de large, et 9 de profondeur; elle est creusée en son milieu sur une longueur de 23^{cc}, et

sur une profondeur de $6^{cc},5$; à l'une des extrémités, on a ménagé une partie circulaire, sur laquelle repose le tube-laboratoire.

Le fonctionnement de cet appareil est facile à saisir et rappelle celui de l'appareil de Mc Leod, sauf pour la disposition du tube *b*, qui n'est pas ici un tube barométrique.

On détermine, avant de se servir de l'instrument, les différences de niveau que produit la capillarité entre les ménisques de mercure dans chacun des tubes, lorsque ceux-ci sont tous deux en communication avec l'air. Ces petites différences de niveau, peuvent d'ailleurs n'être évidemment pas les mêmes selon qu'on compare le tube *bb* avec la partie large ou avec la partie étroite du tube-mesureur. Il y a donc après chaque lecture de pression une correction à faire en plus ou en moins. Une autre correction doit être faite si les zéros des deux graduations ne sont pas sur le même niveau horizontal. Ces diverses lectures de niveaux se font à l'aide d'une lunette mobile sur une tige verticale divisée.

La détermination de la capacité de chaque division du tube-mesureur *acd*, se fait comme on a dit ci-dessus à propos de l'appareil Mc Leod : on remplit les tubes de mercure, on ferme le robinet *f*, on adapte sur ce robinet un entonnoir plein d'eau; puis en abaissant le réservoir L, ouvrant la pince *r* et le robinet *f*, on laisse rentrer de l'eau jusqu'au-dessous du zéro de la graduation. Le robinet *f*, étant refermé, on sépare l'entonnoir, on essuie les parties extérieures mouillées, puis en ouvrant *f*, après avoir élevé le réservoir, on fait couler dans un vase taré la quantité d'eau que renferme le tube gradué entre deux divisions; le poids de cette eau, ramené à 4°, exprime la capacité en centimètres cubes du volume compris entre les deux divisions; et ainsi de suite. On dresse ensuite une table indiquant les capacités pour chaque espace compris entre deux divisions consécutives. Pour plus de commodité dans les calculs, on inscrit sur cette table les logarithmes des capacités à côté des capacités elles-mêmes.

Voici comment on procède :

L'appareil mesureur et le tube *b* sont pleins de mercure; on remplit également le tube-laboratoire, par aspiration ou à l'aide d'un petit siphon à gaz; puis on ajuste l'un contre l'autre, à l'aide du collier à gorge (1) les deux parties *g* et *g'*, graissées au préalable avec un mélange de cire, de résine et d'huile; pour s'assurer que les joints sont bien hermétiques on diminue la pression par abaissement du réservoir L, ce qui rend les fuites immédiatement visibles; après avoir vérifié que la jonction est parfaite, on replace le réservoir au sommet de la tige qui le supporte.

Le gaz à analyser est amené sur la cuve à mercure; on l'introduit alors dans le laboratoire, et de là dans le tube-mesureur, en ouvrant le robinet, et en déterminant, par l'abaissement du réservoir L, une diminution de pression dans les

(1) Frankland a imaginé une autre disposition destinée à remplacer le collier à gorge : le tube capillaire *cd* se termine par une petite coupe ou entonnoir, et le tube capillaire du laboratoire est deux fois recourbé à angle droit. Son extrémité supérieure est étirée en cône de façon à pouvoir s'engager dans le col de la petite coupe du mesureur; les deux surfaces coniques sont ajustées par rodage, et la coupe est remplie de mercure. Une bande de caoutchouc maintenue d'un côté sur le support de l'appareil et s'appuyant sur le tube capillaire du laboratoire, empêche les deux parties rodées de se disjoindre.

tubes; puis en réglant (pendant que l'on observe à la lunette) l'écoulement du mercure à travers l'appareil au moyen de la pince r, on arrive à faire coïncider exactement le niveau du mercure avec l'une des divisions dans le tube-mesureur. On note alors cette division, ainsi que la hauteur dans le tube b, la température de l'eau du cylindre, et la hauteur barométrique.

Après avoir procédé à ces lectures, on fait repasser le gaz dans le laboratoire où l'on a eu soin d'introduire à l'avance le réactif convenable. Quand tout le gaz a passé, on laisse couler encore le mercure goutte à goutte pour déterminer une certaine agitation dans le laboratoire et favoriser l'action du liquide. L'absorption terminée, ce qui prend quelques minutes, on fait repasser le gaz du laboratoire dans le mesureur, en abaissant le réservoir. La difficulté dans cet appareil comme dans tous les autres du même genre est de faire passer tout le gaz sans laisser pénétrer une trace de réactif; mais on peut parer en partie à tout accident de ce genre, en employant pour terminer le laboratoire un tube capillaire assez fin pour que la quantité de gaz qu'il contient soit tout à fait négligeable; on cesse alors de faire passer lo gaz, quand le mercure arrive dans le tube capillaire à 1^{cc} environ du robinet.

Pour faciliter les calculs, on rend humides les parois du mesureur, dès le début de l'expérience, de manière à faire toutes les lectures sur des gaz saturés de vapeur d'eau (du moins si la nature du mélange le permet).

Appareil de M. W. Thomas.

L'appareil de W. Thomas (*Chem. Soc. J.*, t. XXXV, p. 213) repose sur les mêmes principes que les précédents; il rappelle surtout le système de Mc Leod, dont il diffère cependant par certains détails importants.

L'auteur présente d'abord au sujet des appareils de Mc Leod et de Frankland, diverses critiques pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original; il décrit ensuite son propre appareil, que représentent les figures 118, 119, 120, 121.

Le tube eudiométrique n'a guère que 500 millimètres de longueur, dimension beaucoup moindre que dans l'appareil de Mc Leod. Le tube barométrique, dans les appareils précédents, offre un assez grave inconvénient; si, lorsqu'il existe un espace vide dans le tube barométrique, on fait passer trop rapidement le gaz du laboratoire dans l'eudiomètre, le mercure remonte brusquement dans le baromètre, et risque de déterminer la rupture du robinet que ce baromètre porte à son sommet. On peut, il est vrai, obvier à cet accident, en plaçant à la base du tube baromètre un nouveau robinet interrompant la communication, pendant que le gaz passe du laboratoire dans le mesureur; mais on rencontre quelques difficultés à obtenir une fermeture hermétique au bas de ces longs tubes pleins de mercure. M. Thomas a donc imaginé un robinet spécial dont voici le fonctionnement et que les figures 119 et 120, représentent à part.

Ce robinet est en acier, et se meut dans un bloc de même métal. Les extrémités du tube eudiométrique et du tube barométrique sont enchâssées dans deux

cavités *e*, *e* du bloc d'acier; des rondelles de caoutchouc, pressées sur les tubes

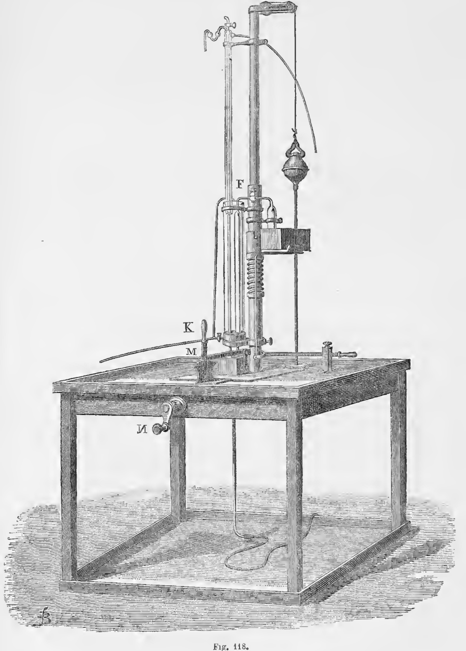


Fig. 118.

par des écrous, assurent une fermeture hermétique, laissant cependant une

certaine liberté aux tubes. Le corps du robinet d'acier n'a pas de trous, mais simplement une rainure communiquant avec les trous du bloc, ainsi que le montre la figure 120. Quand on tourne lentement le robinet, la communication entre les deux tubes s'interrompt peu à peu. Comme on le voit sur la figure d'ensemble, la manivelle du robinet est reliée à une poignée K, qui permet de la manier à distance; cette poignée se meut devant un cadran M, grâce auquel on règle avec beaucoup de précision les divers mouvements du robinet. On peut facilement avec cette disposition modérer à volonté le passage du gaz du laboratoire dans le mesureur, de manière à éviter exactement toute introduction du réactif dans le tube gradué.

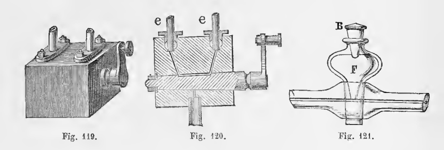


Fig. 119. Fig. 120. Fig. 121.

Une autre disposition spéciale de cet appareil consiste dans le procédé de jonction du laboratoire et du mesureur; par ce procédé on évite l'emploi du collier à gorge, et il n'est plus nécessaire de séparer le laboratoire de l'eudiomètre pendant l'analyse. Le laboratoire et l'eudiomètre sont simplement reliés par un robinet porté sur un tube capillaire; le diamètre extérieur de ce tube capillaire est environ de 10 millimètres : la difficulté consiste à retirer le réactif absorbant contenu dans le tube capillaire à la fin du transvasement, sans être obligé de démonter le tube laboratoire. Le robinet F permet aisément cette manœuvre (fig. 121); le centre de ce robinet est creux; il est à deux voies, l'une mettant en communication le laboratoire et l'eudiomètre, l'autre mettant en communication chacun de ces deux tubes isolément avec le creux du robinet; par ce moyen il est facile de nettoyer séparément soit l'eudiomètre, soit le laboratoire. Pendant la marche de l'analyse, le creux du robinet F est presque rempli de mercure; un petit bouchon l'isole de l'atmosphère.

Une disposition spéciale que nous ne décrivons pas permet d'écarter la cuve à mercure lorsqu'il est nécessaire de procéder au lavage du tube-laboratoire; nous n'insistons pas davantage sur les systèmes employés pour faire monter et descendre le réservoir de mercure, et pour déterminer dans le cylindre C autour du tube barométrique, une circulation d'eau qui assure l'égalité de température.

CHAPITRE IX

APPAREIL DE DOYÈRE

La méthode d'analyse dont nous allons donner la description a été imaginée par Doyère, en 1848 (*Ann. de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 5). L'appareil de Doyère est susceptible de rendre de grands services, bien qu'il exige des manipulations un peu longues et délicates. Il permet, mieux que tout autre instrument, l'emploi des réactifs absorbants les plus divers. Les transvasements se font avec une grande précision : les conditions de pression sont rigoureusement définies.

Doyère s'est préoccupé d'éliminer les causes d'erreurs générales des opérations analytiques relatives aux gaz : ces causes d'erreurs sont principalement dues :

1° A l'introduction des réactifs dans les tubes gradués où se font les mesures;

2° A l'imperfection du mode de lecture sur ces tubes gradués;

3° Aux variations de volume du gaz, sous l'influence des variations accidentelles de température et de pression;

4° A l'imperfection du mode de jaugeage des tubes.

Il a en conséquence essayé de remédier au premier de ces inconvénients en imaginant la pipette à gaz, connue sous le nom de *pipette Doyère*, destinée à mettre en contact les gaz et les réactifs; l'emploi d'une lunette munie d'un micromètre rend les lectures très précises; grâce à un *régulateur* fort ingénieux et d'une grande sensibilité, qui permet de mesurer toujours à la même pression les différents volumes gazeux, on évite les lectures du thermomètre et du baromètre, et par suite les erreurs inhérentes à ces lectures.

L'ensemble des appareils comprend une série de pipettes à gaz, une cuve à mercure où se font les transvasements et les réactions, une seconde cuve à mercure disposée pour les lectures, des tubes gradués et une lunette. Il y a avantage à installer tous ces instruments sur une grande table à hauteur d'appui, munie de rebords pour éviter les pertes de mercure.

1. Pipettes à gaz. — La pipette de Doyère est une modification d'un appareil imaginé par Ettling, pour opérer le transvasement des gaz d'un tube dans un autre (1). Dans le système de Doyère ces pipettes sont principalement

(1) Ettling. *Annalen der Pharmacie*, t. LIII, p. 141.

destinées, comme nous l'avons dit, à mettre les gaz au contact des réactifs; mais elles peuvent évidemment servir aussi comme transvaseurs ; divers modèles de pipettes à gaz, plus ou moins analogues à celles-ci, sont fréquemment employées dans les manipulations courantes, pour opérer les transvasements des gaz (voyez p. 48).

Le maniement de la pipette Doyère est facile à saisir : la figure 122 représente cet instrument fixé sur son support en bois (1). Les deux boules A et B ont un diamètre de 50 à 53 millimètres, et contiennent environ 75 centimètres cubes. *abc* est un tube capillaire de 1 millimètre de diamètre intérieur. Les deux petites boules D et E ont 15 millimètres et servent à empêcher qu'aucune bulle de gaz puisse être entraînée à travers le tube CED, pendant les diverses manœuvres auxquelles la pipette est employée, en particulier pendant qu'on lui imprime les secousses nécessaires pour accélérer l'action des réactifs absorbants.

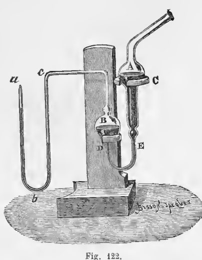


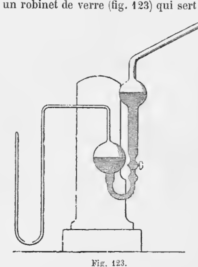
Fig. 122.

Les réactifs liquides introduits dans de telles pipettes, y occupent la partie supérieure de la boule B et une portion *cb* du tube capillaire; ils se trouvent ainsi isolés entre deux couches de mercure. Pour faire passer dans cette boule le gaz que nous supposerons contenu dans un tube sur la cuve à mercure, on prend à la main le support de la pipette, on introduit le bec dans le tube, en passant sous le mercure de la cuve, et on aspire par l'orifice de droite; pour aider l'aspiration, il convient d'enfoncer le tube au-dessus du bec capillaire aussi profondément que possible, de manière à déterminer une augmentation de pression. Le gaz passe alors dans la boule B en chassant la colonne mercurielle qui remplissait le tube capillaire. Lorsque le gaz est entièrement transvasé, le tube capillaire se remplit de nouveau de mercure; le réactif et le gaz sont ainsi complètement isolés de l'air atmosphérique. S'il y a lieu, on imprime à la pipette une agitation plus ou moins prolongée, de manière à déterminer un contact intime entre le réactif et le gaz. Cette agitation est tantôt inutile, tantôt absolument indispensable.

L'opération inverse de la précédente, c'est-à-dire le passage du gaz de la pipette dans le tube, s'opère comme il suit : on introduit le bec de la pipette dans un tube entièrement plein de mercure et on soulève simultanément la pipette et le tube jusqu'à une certaine hauteur au-dessus du niveau de la cuve : alors la colonne comprise entre A et B chasse le gaz de la boule B en poussant hors du bec la

(1) Cette figure représente en réalité la pipette de M. Berthelot, analogue à celle de Doyère, pouvant être séparée du support; la pipette Doyère, qu'on voit dans la figure 128 est fixée à demeure sur le support.

colonne de mercure qui remplit le tube capillaire : en effet, en soulevant le bec de la pipette et le tube au-dessus du niveau de la cuve, on a déterminé à l'extrémité du bec capillaire une diminution de pression égale à la hauteur de la colonne de mercure soulevée. La sortie du gaz s'effectue d'autant plus facilement que cette colonne soulevée sera plus longue et que la différence des niveaux entre A et B sera plus grande. En général, le passage du gaz se fait de lui-même; mais souvent il est nécessaire de produire, en soufflant à l'extrémité ouverte, une certaine augmentation de pression. Le point délicat de l'opération consiste à faire passer tout le gaz sans laisser sortir le réactif, on y arrive avec un peu d'adresse en enfonçant ou en soulevant un peu le tube gradué pendant le dégagement du gaz, de manière à modérer ce dégagement. Lorsqu'on voit arriver le réactif au sommet du bec, on enfonce ce bec dans la cuve sous le mercure, et on l'y maintient un instant pour que la courbure du tube capillaire se remplisse de nouveau de mercure. Il est assez difficile d'opérer exactement la séparation du gaz et du réactif : on peut remédier à cet inconvénient en se servant d'une pipette portant un robinet de verre (fig. 123) qui sert à modérer l'écoulement du gaz et à empêcher le passage du réactif, quand la première goutte atteint le sommet du bec capillaire. Le maniement de cette pipette à robinet est d'ailleurs assez pénible.


Fig. 123.

Lorsqu'on veut simplement se servir de la pipette comme d'un transvaseur, on opère exactement de la même manière; ainsi, on peut, après avoir fait agir le réactif sur le gaz dans une pipette, le faire passer dans un tube, le reprendre à l'aide d'une nouvelle pipette, puis le faire repasser dans le tube gradué. Si l'on fait les mesures sur des gaz saturés d'humidité, on mouille les parois internes de la boule B dans la pipette transvaseur.

Il convient d'avoir à sa disposition un assez grand nombre de pipettes, à peu près autant que l'on emploie de réactifs. Il faut les nettoyer fréquemment pour éviter l'obstruction des tubes capillaires par les matières solides que laisse l'évaporation des réactifs. Ce lavage se fait avec l'eau; si on veut sécher rapidement la pipette, on la lave ensuite avec un peu d'alcool et on la sèche par un courant d'air, au moyen d'une trompe.

2. Cuve à mercure. — En donnant au tube capillaire des dimensions et des courbures convenables, on peut employer la pipette Doyère sur une cuve de forme quelconque, mais il est plus simple de se servir de la cuve spéciale représentée dans les figures 124 et 125.

Cette cuve est disposée de manière à ne contenir qu'une quantité limitée de mercure et à permettre cependant la manœuvre facile des pipettes. La surface

ABCD (fig. 124) qui forme le haut de la cuve n'est couverte de mercure que sur

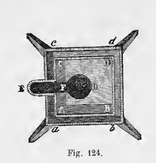


Fig. 124.

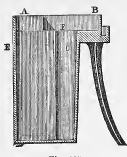


Fig. 125.

une épaisseur de un ou deux centimètres, à l'exception du trou O et de la rainure EF dont la profondeur est suffisante pour qu'on puisse immerger complètement les tubes gradués et le tube capillaire des pipettes. La figure 125 montre la coupe de l'appareil. Une rigole *abcd*, qui fait le tour de la cuve, sert à recueillir les gouttelettes de mercure projetées.

Fig. 126.

Les tubes gradués et autres doivent être remplis de mercure au moyen du tube courbé en siphon (fig. 126) dont l'emploi permet d'éviter toute interposition de bulles d'air entre le mercure et les parois des tubes.

3. Mesure des volumes gazeux. — Cuve à eau et à mercure. — Supposons maintenant qu'il s'agisse de transporter un tube gradué contenant un certain volume gazeux sur la cuve à mercure où doit se faire la lecture :

On enlève le tube à l'aide d'une petite cuiller de fer C portée au bout d'une longue tige T (fig. 127). On détache de la cuve des mesures représentée dans les figures 128 et 129, la tige mobile désignée par N, dont l'extrémité porte une pince P avec laquelle on embrasse le sommet du tube gradué : la cuiller, le tube et sa pince sont alors descendus à travers l'eau de la cuve des mesures dont voici la description :

Cette cuve est, par sa partie inférieure, absolument semblable à celle où se font les manipulations, et que nous avons décrite plus haut. Elle en diffère dans sa partie supérieure, qui est constituée par une cuve rectangulaire AAAA, formée de 4 glaces réunies aux angles par des montants de cuivre. Ces glaces forment le prolongement des parois de la cuve de fonte; l'un de ces côtés AA traverse la partie étroite de cette cuve, et se trouve coupé à une hauteur convenable pour que l'on puisse introduire au-dessous, dans le mercure, le tube capillaire B de la pipette (fig. 128).

N T P C
Fig. 127.

La cuve de glace est remplie d'eau destinée à maintenir constante la pression

dans le tube gradué où vont se faire les lectures. Cette eau exerce donc sur le mercure que contient la cuve de fonte une certaine pression, en sorte que le niveau dans la partie étroite en dehors de la glace est un peu plus élevé qu'à l'intérieur, d'un centimètre et demi environ.

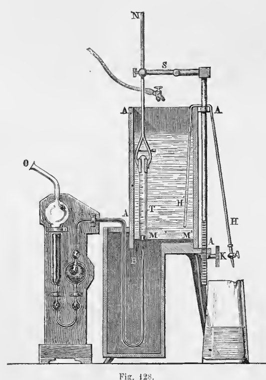


Fig. 128.

Le tube gradué contenant le gaz est, comme nous l'avons dit, transporté à travers l'eau de cette cuve, à l'aide de la cuiller; on en fait plonger l'extrémité sous le mercure, on retire la cuiller; on remet en place la tige N qui supporte la pince et le tube; celui-ci se trouve donc reposer sur le mercure, en même temps que ses parois sont entourés d'une grande masse d'eau à température constante. Au reste, il importe peu que cette température soit absolument invariable pendant l'expérience; en effet, grâce à l'ingénieux appareil nommé *régulateur*, on peut ramener le gaz, à chaque lecture, dans les mêmes conditions de pression, quelles qu'aient été pendant l'intervalle de deux lectures, les variations du baromètre ou de la température de l'eau.

4. Régulateur. — Ce régulateur est représenté à part dans la figure 130. Il est porté par une plaque de verre, s'appliquant contre l'une des parois internes de la cuve : tout le système est donc dans l'eau.

La boule est R pleine d'air jusqu'en a'; un tube étroit partant de sa partie inférieure se recourbe comme le montre la figure et se termine par le réservoir

ouvert. La partie aa' de la boule R et du tube est remplie d'une colonne d'eau colorée ; le sommet a de cette eau, indique par ses déplacements les variations du volume de l'air contenu dans la boule R, qui fonctionne comme une sorte de thermomètre à air. La portion comprise entre b et b' est également remplie du liquide coloré et communique avec l'eau de la cuve par l'orifice ouvert du réservoir b'. L'espace ab est rempli d'air. La glace porte une graduation arbitraire, qui permet de noter à un moment donné la position du ménisque a; la sensibilité de l'appareil dépend du volume de la boule R, et du diamètre du tube ab ; cette sensibilité peut être extrêmement grande.

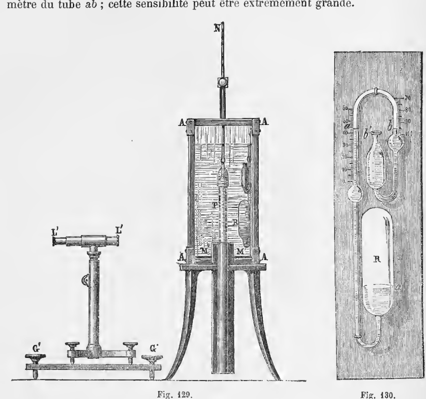


Fig. 129. Fig. 130.

L'emploi du régulateur consiste à ramener, dans chaque mesure, le gaz de la boule R au volume qu'il avait dans la première mesure : on arrive à ce résultat, soit en augmentant la pression subie par le gaz du tube gradué et par le gaz de la boule A, ce qui se fait très simplement en ajoutant un peu d'eau dans la cuve; soit en la diminuant, ce qui se fait en retirant de l'eau de la cuve au moyen du siphon à robinet HH' (fig. 128); soit encore, si les variations de volume entre deux mesures ont été très considérables, en ajoutant de l'eau froide ou de l'eau chaude. Lorsque le ménisque c a repris sa place primitive, il est évident que le gaz du tube et l'air du régulateur ont repris la pression qu'ils avaient lors de la précédente lecture. Les volumes mesurés dans de telles conditions sont donc immédiatement comparables.

Relativement à la position du régulateur dans la cuve, on peut faire les observations suivantes : soient V et V′ les volumes de gaz dans le tube gradué, aux pressions p et p', aux températures t et t'; soint H et H′ les hauteurs de l'eau dans la cuve évaluées en hauteur de mercure; h la hauteur de la colonne mercurielle dans le tube, V_0 et V'_0 les volumes V et V′ ramenés à zéro et à 760; soit enfin α le coefficient de dilatation des gaz. On a :

$$V = V_0 \frac{760(1 + \alpha t)}{p + H - h}$$

et

$$V' = V'_0 \frac{760(1 + \alpha t')}{p' + H' - h}.$$

Pour que les volumes V et V′ soient proportionnels aux volumes V_0 et V'_0, il faut que les deux facteurs $\frac{760(1 + \alpha t)}{p + H - h}$ et $\frac{760(1 + \alpha t')}{p' + H' - h}$ soient égaux ; ceci nous donne pour H′ la valeur suivante :

$$H' = \frac{(p + H)(1 + \alpha t') + \alpha h (t - t')}{1 + \alpha t} - p'. \qquad (1)$$

D'autre part, si v et v' représentent les volumes des gaz de la boule R, h' désignant la hauteur évaluée en mercure de la colonne d'eau soulevée dans la boule R du régulateur dans les mêmes conditions où nous avons pris les volumes V et V′, nous aurons

$$v' = v \frac{(p + H - h')(1 + \alpha t')}{(p' + H' - h')(1 + \alpha t)}.$$

Si l'on fait $v = v'$, cette équation donne pour H′ :

$$H' = \frac{(1 + H)(1 + \alpha t') + \alpha h' (t - t')}{1 + \alpha t.} - p'. \qquad (2)$$

Les deux valeurs (1) et (2) de H′ ne peuvent évidemment être égales que si h est égal à h'. Il en résulte que la proportionnalité des volumes dans le tube, et l'égalité des volumes dans le régulateur ne seront obtenues simultanément pour une même valeur de H′ que si la hauteur du niveau a' dans la boule, évaluée en mercure, est égale à la hauteur de la colonne de mercure dans le tube. Ceci suppose que les colonnes liquides a et b dans le régulateur sont au même niveau; s'il n'en était pas ainsi, le facteur h' serait remplacé dans la seconde valeur de H′ par le facteur $(h + h'')$, h'' étant la différence de niveau de deux colonnes d'eau ; ce facteur $(h' + h'')$ devrait être égal à h.

En appliquant à t' le même raisonnement, on verrait que la même condition s'impose, pour la correction, par la température seule.

Elle disparaît si $t = t'$, car, dans ce cas, les termes h et h' disparaissent dans la valeur de H′; il n'y aurait donc aucune condition à remplir relativement à la position du régulateur, si, dans chaque mesure, on ramenait l'eau de la cuve à une même température initiale.

Ces conditions de position du régulateur sont faciles à observer; d'ailleurs, les observations précédentes ne s'appliquent rigoureusement, dans la pratique, qu'aux cas où de très grandes variations de température ou de pression ont pu se produire; ce qui n'arrive généralement pas, à moins qu'on fasse les lectures à de très longs intervalles de temps, de 24 ou 48 heures par exemple.

5. Lunette et micromètre. — Le tube gradué porte sur l'une de ses arêtes une échelle divisée en parties égales; on reviendra plus loin sur le mode de jaugeage. La lecture se fait au moyen d'une petite lunette, grossissant environ dix fois, et mobile sur un plan de glace rendu horizontal par trois vis calantes (fig. 129) (1).

L'oculaire de la lunette est muni d'un micromètre (fig. 131). L'axe de la lunette est rendu horizontal au moyen d'un petit niveau et de vis calantes. Pour faire une lecture, on amène, par le moyen de l'engrenage K (fig. 128), l'image du sommet du ménisque à coïncider avec la ligne AA′ du micromètre; puis en reculant un peu la lunette, on lit le degré de l'échelle correspondant à cette ligne AA′. Les divisions micrométriques permettent de mesurer avec précision les fractions de divisions de l'échelle. Pour que les nombres ainsi obtenus soient réellement comparables, il faut observer deux conditions, qui sont :

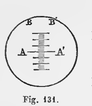


Fig. 131.

1° Donner à la colonne de mercure soulevée dans le tube gradué une hauteur constante au-dessus du niveau du mercure dans la cuve. On obtient ce résultat en donnant par avance à la lunette elle-même une hauteur constante relativement à la surface du mercure de la cuve; dans ce but, on manœuvre le pignon d'engrenage de la lunette jusqu'à ce qu'on ait amené l'image de la surface mercurielle à coïncider avec une ligne BB du micromètre (ou avec une ligne symétrique au-dessous, dans le cas où la lunette redresse les images). Par déplacement de la lunette sur le plan de glace, on peut ensuite chercher la surface à droite ou à gauche du tube, et amener le sommet du ménisque dans le tube à être tangent à la même division du micromètre.

2° Donner aux ménisques de mercure une hauteur de flèche constante. On y parvient en imprimant de légères secousses au tube, au moyen de la tige qui le supporte; cette manœuvre est facile, grâce à l'engrenage.

En se servant d'un tube de 20 centimètres de long sur 15 millimètres de diamètre, on arrive à faire les lectures avec une précision telle que l'erreur commise n'atteint pas le $\frac{1}{50000}$ du volume vrai. Si l'on se sert d'un tube de volume supérieur (par exemple d'un tube portant un petit ballon soufflé à son extrémité), la précision devient encore beaucoup plus grande. C'est ainsi qu'on peut dans des appareils de ce genre faire la détermination exacte de l'acide carbonique

(1) L'avantage du plan de glace horizontal est le suivant : comme on doit faire des lectures sur des objets placés dans des plans très différents (sommet du mercure dans le tube, niveau du mercure dans la cuve, contre la glace antérieure) on n'a qu'à avancer ou à reculer la lunette pour voir nettement l'objet, ce qui évite de changer la mise au point.

dans l'air, mesure qui demande beaucoup de précision, en raison de la faible proportion de ce gaz dans l'air atmosphérique.

6. Jaugeage des tubes. — Le mode de jaugeage, adopté par Doyère, repose sur la division des tubes gradués en parties d'égales longueurs, en millimètres par exemple; pour construire ensuite une table de correction, transformant les volumes gazeux en volumes vrais, Doyère procédait comme il suit :

Soit à jauger un tube portant une échelle divisée en 250 parties; remplissons-le d'air (dans la cuve Doyère, rien n'est plus facile que d'avoir dans un tube un volume déterminé d'air; on remplit le tube à peu près, et on modifie ensuite la température ou la pression jusqu'à ce que le volume obtenu soit rigoureusement celui qu'on veut avoir.) : On amène le ménisque à occuper sa hauteur normale, avec quelque secousses; on place le tube dans la position voulue par rapport à la lunette; et on fait la lecture en notant la position occupée par le sommet du ménisque; on note aussi le degré qu'occupe sur son échelle l'index du régulateur. Ensuite avec une pipette on enlève approximativement la moitié du volume de gaz; on lit le résidu; avec une seconde pipette on enlève totalement ce résidu, et on fait passer dans le tube plein la première moitié enlevée par la première pipette; ce gaz est mesuré à son tour. Supposons que les hauteurs de ménisque soient restées égales pendant ces trois mesures, et que l'index du régulateur ait toujours été ramené au même degré; et soit 2500 divisions (ou dixièmes), le premier volume apparent; 1253, le second volume laissé par la première pipette, et 1328, le troisième volume contenu dans la première pipette et transvasé. Le volume total peut être représenté par un chiffre quelconque. Soit 2525 ce chiffre (1), et soient x et x' les corrections correspondantes aux degrés 1253 et 1228; on doit avoir :

$$1253 + 1228 + x + x' = 2525$$

et

$$\frac{1253 + 1228}{2} + \frac{x + x'}{2} = \frac{2525}{2}.$$

$\frac{x + x'}{2}$ est donc le nombre correctif de $\frac{1253 + 1228}{2}$, soit 1240,50 et est égal à 22. Le nombre 1240,50, correspond alors au demi-volume du tube, et sa correction est 22. 1240,50 + 22 est la moitié de 2500 + 25, comme le volume gazeux correspondant à 1240,50 est la moitié du volume correspondant à 2500.

Qu'on remplisse alors exactement le tube jusqu'à 1240,50 et qu'on répète les mêmes opérations, on déterminera la correction correspondant au quart du volume total; en partant de ce quart, on déterminera la correction pour le huitième, et ainsi de suite. Ces trois corrections donnent celles des $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{3}{4}$ et $\frac{7}{8}$. En prenant pour abscisses les degrés de l'échelle, et pour ordonnées les corrections correspondantes, on construit une courbe indiquant ces corrections

(1) Ce nombre de correction arbitraire 25 paraît inutile au premier abord; c'est en le choisissant convenablement qu'on obtiendra, pour les degrés inférieurs de l'échelle, des nombres de correction positifs et aussi petits que possible.

sous la forme la plus commode; les huit points indiqués sont suffisants pour tracer une pareille courbe, et toutes les opérations ne durent guère que 5 à 6 heures. Cette méthode donne des résultats aussi précis que les jaugeages par pesées de mercure.

7. Le système de Doyère se prête, nous l'avons dit, aux manipulations les plus diverses; comme appareil de mesure il réunit toutes les conditions les plus favorables; les seules erreurs qui puissent être commises tiennent à l'emploi même des réactifs liquides, et ces erreurs se retrouvent avec tous les appareils, quels qu'ils soient. Elles proviennent de deux causes principales : les réactifs liquides ont dissous généralement un peu d'air, qui peut se diffuser ensuite dans l'atmosphère gazeuse au contact de laquelle ils se trouvent; d'autre part, si les réactifs ont été privés d'air, ils dissolvent non seulement le gaz qu'ils doivent absorber, mais aussi une petite quantité du gaz résidu, qui n'est pas tout à fait insoluble dans le réactif; ces erreurs sont souvent insignifiantes, par exemple, lorsqu'on emploie des réactifs agissant sous un très petit volume, comme les solutions saturées de potasse. Si, au contraire, on use de grandes quantités de réactifs, ces erreurs ne sont plus négligeables, et deviennent beaucoup plus grandes que celles que l'on peut faire sur les lectures. Il est possible, comme le fait observer Doyère, de remédier presque entièrement à ces inconvénients, en employant des réactifs saturés d'avance du résidu gazeux en présence duquel ils doivent se trouver après avoir agi sur le gaz qu'ils sont destinés à absorber. Si, par exemple, on veut doser l'oxygène par le pyrogallate, dans un mélange d'azote et d'oxygène, on pourra saturer d'azote le pyrogallate employé; mis au contact du mélange, un tel réactif n'absorbera évidemment aucune trace de l'azote restant.

L'appareil Doyère se prête aisément aux analyses par combustion : on transvase le gaz dans un eudiomètre (l'eudiomètre de Riban convient très bien, à cause de la facilité avec laquelle on en extrait le gaz au moyen des pipettes), on ajoute un volume connu d'oxygène, et après explosion, on fait repasser le gaz dans le mesureur. Doyère faisait généralement les combustions dans une de ses pipettes ordinaires, construite avec une boule de verre épais dans laquelle on avait soudé deux fils de platine pour le passage de l'étincelle.

Appareil de Timiriazeff.

L'appareil de Timiriazeff (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 359), modification de l'appareil de Doyère, peut rendre de réels services, lorsqu'il s'agit de mesurer des quantités de gaz extrêmement petites. Cet instrument a été employé par son auteur, au cours de recherches sur la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux, dans les diverses régions du spectre solaire.

Pour mesurer avec précision des volumes très petits de gaz, il convient d'employer des tubes gradués fort étroits, de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur,

par exemple; dans ce cas, si l'on se sert de la pipette Doyère, le bec capillaire de cet instrument est nécessairement formé d'un tube si mince que sa fragilité rend les manipulations fort difficiles.

Aussi M. Timiriazeff a-t-il eu l'idée de combiner dans un seul système rigide la pipette et la cuve (fig. 132 et 133). Le cylindre de verre AB évasé à sa partie

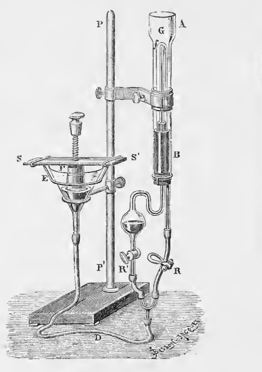



Fig. 132.


Fig. 133.

supérieure, représente la cuve à mercure; au fond de ce cylindre est soudé un tube capillaire à bec très effilé, qui constitue le bec de la pipette et que la cuve enveloppe comme un manchon; cet ensemble n'est pas fragile, parce que, grâce au peu de largeur de la partie rétrécie de la cuve, tout mouvement transversal du tube gradué *f* est à peu près impossible.

La pression d'une colonne de mercure détermine ici le transvasement des gaz, sans qu'il soit nécessaire de souffler ou d'aspirer comme dans la pipette Doyère. A cet effet, la partie inférieure de la pipette communique avec une boule à robinet R', puis, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, avec un entonnoir qu'on peut placer à différentes hauteurs sur le support commun de l'appareil. Cet entonnoir en même temps est en communication directe avec le fond de la cuve, de sorte qu'on peut à volonté faire passer le mercure soit directement dans l'entonnoir, soit à travers la boule de la pipette; cette disposition permet de changer à volonté le niveau du mercure dans la cuve et dans la pipette, c'est-

à-dire de faire agir la pression mercurielle dans un sens ou dans l'autre et par suite d'aspirer le gaz ou de le chasser de la pipette.

La manipulation de cet appareil est facile à saisir : s'agit-il, par exemple, de mesurer avec précision quelques bulles de gaz recueillies dans une éprouvette, on opère comme il suit : l'entonnoir est abaissé, l'éprouvette contenant le gaz est transportée sur la cuve au moyen d'une pince et d'une cuiller analogues à celles usitées dans l'appareil de Doyère; puis cette éprouvette est enfoncée jusqu'à ce que sa partie supérieure vienne s'appuyer contre le bec de la pipette. On ouvre le robinet, le gaz est aspiré et passe dans la boule; on retire alors l'éprouvette et l'on met à sa place le tube mesureur rempli de mercure; cela fait, au moyen de la seconde branche du tube de coutchouc on fait passer directement l'excès de mercure de la cuve dans l'entonnoir; on relève cet entonnoir au sommet du support, et en ouvrant le robinet on détermine le passage du gaz dans le tube mesureur. Il ne reste plus qu'à transporter ce tube mesureur dans l'appareil de Doyère pour faire la lecture en s'entourant des précautions ordinaires.

Lorsque des réactifs liquides ont été introduits dans la pipette Doyère, il faut, comme nous l'avons dit, une certaine habileté pour transvaser exactement le gaz de la pipette dans le tube mesureur, sans laisser passer une seule goutte du liquide. Dans l'appareil de M. Timiriazeff, cette opération se pratique aisément au moyen de la disposition suivante : on met d'abord l'entonnoir à une hauteur telle que le robinet de la pipette étant ouvert, le réactif ne puisse pas atteindre tout à fait l'orifice du bec. Pour que la mesure du gaz soit faite avec toute la précision nécessaire, il faut que le réactif parvienne juste à l'orifice du bec, sans toutefois déborder dans le tube mesureur : On arrive à ce résultat en plongeant dans le mercure le petit pilon en ébonite P ajusté, au moyen d'une vis micrométrique, à la plaque de même substance reposant sur le bord de l'entonnoir; à mesure que le pilon s'enfonce, le niveau du mercure monte dans l'entonnoir et en même temps le niveau du réactif monte dans le bec. Quand ce niveau atteint juste l'extrémité du bec, on ferme le robinet R'. De cette façon la séparation du gaz et du réactif se fait sans irruption du réactif dans le mesureur, avec une certitude de succès indépendante de l'habileté personnelle de l'observateur.

L'emploi de tubes très étroits permet d'évaluer jusqu'à des millièmes de centimètres cubes et au delà. Dans de pareils tubes la dépression capillaire intervient considérablement; ce qui est sans importance dans beaucoup de recherches, où l'on ne détermine que des nombres relatifs. Pour des déterminations absolues, on n'aurait qu'à établir par une recherche préalable, la constante de la dépression mercurielle pour le tube employé (1).

(1) L'eusemble de cet appareil exige fort peu de mercure. En modifiant un peu la forme de la cuve Doyère où se font les mesures, on arriverait à construire un instrument facilement transportable.

Appareil Orsat.

L'appareil Orsat (*Annales des mines*, t. VIII, 7e série, 1875), a été construit dans le but depermettre d'analyser rapidement, et avec une précision suffisante pour les besoins industriels, les gaz produits par la combustion dans les hauts fourneaux ou dans des circonstances analogues; il est facile de modifier d'ailleurs cet appareil de manière à le rendre propre à l'analyse de tout autre mélange.

Il se compose d'un tube mesureur divisé AB (fig. 134), entouré par un cylindre

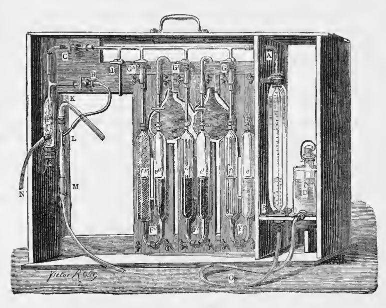


Fig. 134.

plein d'eau; un tube de caoutchouc fait communiquer le bas de ce mesureur avec un flacon D à tubulure inférieure, à moitié rempli d'eau, et ouvert à son sommet. En abaissant ou en élevant le flacon à la main, on peut donc déterminer dans le mesureur une aspiration ou une augmentation de pression. Le gaz renfermé dans le mesureur sera toujours à la pression atmosphérique, si l'on tient à la main le flacon D à une hauteur telle que le niveau de l'eau qu'il renferme soit dans le même plan horizontal que le niveau de l'eau dans le mesureur. Une rampe formée par un tube capillaire se relie au sommet du mesureur; sur cette rampe sont soudés trois ou quatre tubulures à robinets de verre : le robinet C sert à l'introduction du gaz, le robinet I sert à l'expulsion. Les robinets G, G', G'' mettent le gaz en communication avec des tubes en U qui contiennent les liquides réactifs. Ces tubes en U présentent une disposition spéciale : l'une de leurs branches, celle de gauche est remplie de bouts de tubes ouverts aux deux bouts, qui sont destinés à augmenter les surfaces de contact

entre le gaz et le réactif. Lorsque le gaz pénètre dans cette branche du tube, le liquide est déprimé et chassé dans la seconde branche; pour éviter le contact avec l'air, lorsque le réactif est facilement altérable (comme par exemple le pyrogallate), on joint le sommet de la branche de droite du tube en U avec une petite poche de caoutchouc flexible renfermant un peu d'air; cet air est promptement dépouillé de son oxygène, en sorte que le réactif n'est plus en contact qu'avec de l'azote.

Dans le premier tube, on place une solution de potasse; le second destiné à l'absorption de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone, contient : 1° une toile de cuivre rouge enroulée sur elle-même, qui, comme les tubes de verre coupés, sert à augmenter les surfaces de contact; 2° une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniaque. Cette solution absorbe l'oxygène, et il se produit une teinte bleue. Ce liquide bleu peut servir aussi à l'absorption de l'oxyde de carbone; mais dans ce cas il s'épuise rapidement et il convient de l'oxyder de nouveau en le mettant en contact avec de l'oxygène.

A la suite du robinet C se trouve un tube large plein de coton cardé pour arrêter les fumées qui se produisent souvent dans les gaz pour l'analyse desquels cet appareil a été imaginé; ce tube communique aussi avec une petite trompe à eau qui permet de faire une aspiration dans la conduite qui amène le gaz et par suite de la purger de l'air qu'elle contient : la conduite consiste généralement en un tube de fer ou de porcelaine, ou mieux, en un tube muni d'une fente mince dans toute sa longueur; cette fente, enfoncée dans la paroi du fourneau, permet d'obtenir un échantillon moyen des gaz à analyser.

Tout le système installé dans une grande boîte plate, s'ouvrant par des portes à coulisse sur chaque face l, est aisément transportable.

On peut donner à l'appareil une forme un peu différente en remplaçant les tubes en U par des cloches tubulées plongeant dans une éprouvette pleine du liquide absorbant. Ainsi construit, l'appareil contient des doses plus grandes de réactif, ce qui nécessite un renouvellement moins fréquent; mais, il est aussi moins facilement transportable.

Voici maintenant le fonctionnement de l'appareil : on purge la conduite, soit avec la trompe, soit en aspirant du gaz avec le flacon D, et le rejetant par le robinet I. On fait ensuite passer un peu plus de un volume de gaz, représentant 100 divisions, dans le mesureur. On ferme le robinet C, et, posant le vase D sur son support, on ouvre lentement le robinet l. L'équilibre de pression s'établit. Si l'on a réglé la hauteur de l'eau dans le vase D, de telle sorte que ce vase étant placé sur son support, le niveau correspondant du mesureur affleure exactement au trait 100, on se trouve avoir ainsi mesuré du premier coup 100 divisions, à la pression et à la température extérieures.

La mesure faite, on élève le flacon D, ce qui détermine le passage du gaz dans le premier tube; en serrant graduellement de la main gauche le caoutchouc, on modère l'ascension et la descente du liquide, et on l'empêche de pénétrer jusque dans les tubes capillaires. En abaissant l'aspirateur, on fait repasser le gaz dans le mesureur; on répète ces manœuvres deux ou trois fois pour bien assurer le contact entre le gaz et le réactif. On fait enfin repasser le gaz une dernière fois dans le mesureur, et on lit le volume restant, en ayant soin de tenir

l'aspirateur avec la main à une hauteur telle que les niveaux dans le mesureur et dans l'aspirateur soient sur le même plan.

La même série d'opérations est renouvelée avec le second tube, puis avec le troisième, etc.

Les volumes contenus dans les parties capillaires sont, comme on le voit, négligées dans les mesures. L'erreur ainsi commise est de peu d'importance, au moins pour les usages industriels ; cette erreur n'est pas très grande d'ailleurs, car la section des tubes capillaires est au moins 200 ou 300 fois plus petite que celle du tube mesureur.

Les liquides absorbants, pyrogallate, potasse, chlorure cuivreux, étant très alcalins, il convient d'éviter avec soin l'introduction de ces liquides dans les tubes capillaires, ce qui changerait la composition du gaz puisé, avant toute mesure.

Il est bon de remplir le vase D avec de l'eau acidulée : on absorbe ainsi plus rapidement les vapeurs ammoniacales émises dans le réactif cuivreux.

En résumé, cet appareil permet, avec une grande rapidité, sans corrections, et d'une manière suffisamment précise dans beaucoup de cas, d'analyser des mélanges contenant de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone.

Il n'est évidemment pas difficile de modifier la nature des réactifs, de manière à pouvoir doser des gaz quelconques : s'il s'agit de gaz solubles dans l'eau, on pourrait remplacer l'eau du mesureur par un autre liquide, tel que la glycérine.

M. Orsat a ajouté à son appareil une modification qui permet de l'utiliser pour les dosages de l'hydrogène et des carbures par combustion. Voici en quoi consiste cette disposition : La partie de l'appareil destinée aux absorptions reste la même ; la rampe horizontale se prolonge au delà du mesureur, et porte un robinet qui met ce mesureur en rapport avec une nouvelle partie, où se fait la combustion des gaz en présence de l'oxygène ; pour réaliser cette combustion, on fait passer le gaz à travers un petit serpentin vertical en tube de platine capillaire ; l'extrémité inférieure de ce serpentin communique avec un tube en U plein d'eau, disposé comme les tubes absorbants. Une autre tubulure placée sur la rampe auxiliaire, communique avec un autre tube en U servant d'appareil producteur d'hydrogène, renfermant une lame de zinc dans de l'acide sulfurique étendu ; l'hydrogène qui s'y dégage, refoule l'acide sulfurique dans la seconde branche du tube, lorsque le robinet est fermé ; on a donc ainsi une source continue d'hydrogène pur. Pour opérer une combustion complète, il est nécessaire, en général, de mélanger le gaz à analyser avec une certaine dose de mélange détonant, ou, ce qui revient au même, avec un mélange d'hydrogène et d'air ; telle est la raison d'être de ce petit appareil producteur d'hydrogène.

On prend donc 200 divisions du gaz à analyser. Les absorptions de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone se font comme il a été dit plus haut ; dans le résidu non absorbé se trouvent les hydrocarbures et l'azote. De ce résidu, on prend 40 ou 50 divisions, et on emmagasine le reste dans le tube à pyrogallate, de manière à pouvoir au besoin recommencer l'analyse par combustion. On fait alors passer 15 ou 20 divisions d'hydrogène, selon la quantité présumée de

gaz combustibles, et, enfin, 130 ou 140 divisions d'air, puisé par le robinet T. Tous les chiffres correspondants sont exactement notés. On chauffe au rouge avec une lampe à alcool la spirale de platine, et on fait lentement passer le gaz dans cette spirale incandescente. Il n'y a pas d'explosion à craindre, parce que l'azote se trouve toujours en très grand excès, et parce que le tube de platine très capillaire empêche la propagation des explosions. Après deux ou trois passages successifs, la combustion du mélange est complète ; on laisse refroidir et on mesure le nouveau volume. On dose ensuite immédiatement l'acide carbonique produit. Quant à la vapeur d'eau, voici comme on peut l'évaluer : Si le volume de l'air introduit a été de p divisions, il renfermait 0,21 p d'oxygène et 0,79 p d'azote : l'oxygène a été employé : 1° à brûler l'hydrogène ajouté au mélange ; 2° à brûler l'hydrogène des carbures ; 3° à brûler le carbone des carbures ; 4° enfin il est resté en excès. Or, l'hydrogène ajouté a pris la moitié de son volume d'oxygène ; le carbone brûlé a pris un volume d'oxygène égal au volume d'acide carbonique produit ; enfin, l'oxygène en excès a été dosé. On a donc tous les éléments du calcul.

Il ne faut pas oublier, comme le fait observer M. Orsat lui-même, qu'on n'obtient, dans ces analyses de carbures, que des résultats approchés. Il y a, en effet, diverses causes d'erreur ; cependant, les résultats sont suffisants dans l'étude pratique des gaz combustibles, renfermant une faible dose de carbures ; pour l'analyse de mélanges gazeux plus riches en composés hydrocarbonés, tels que le gaz de l'éclairage, par exemple, cet appareil ne présenterait pas des garanties d'exactitude suffisantes.

Appareil de M. Coquillion.

L'appareil de M. Coquillion est destiné principalement à l'analyse des gaz combustibles ; nous avons vu plus haut (p. 148), sur quel principe repose la con-

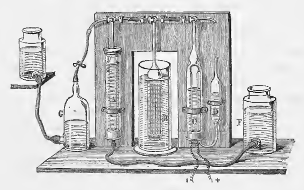


Fig. 135.

struction de cet appareil : le mélange gazeux renfermant de l'hydrogène ou un hydrocarbure en présence d'une quantité d'oxygène suffisante est mis en présence

d'un fil de platine ou de palladium porté au rouge par un courant électrique; le gaz combustible est ainsi brûlé sans explosion.

Cet instrument dont la forme rappelle l'appareil d'Orsat, comprend :

1° Un tube de verre A, servant de mesureur, gradué en centimètres cubes et en dixièmes; ce mesureur se rejoint par un tube capillaire à une rampe horizontale également capillaire. La partie inférieure est reliée par un caoutchouc à un aspirateur F. Un cylindre extérieur de verre plein d'eau, avec thermomètre, sert à maintenir la température constante;

2° Une cloche B, plongeant dans une éprouvette à pied et reliée à la rampe horizontale, comme le tube précédent. L'éprouvette et la cloche renferment le réactif, généralement de la potasse. Pour multiplier les surfaces, il est bon de remplir la cloche avec des bouts de tubes ouverts comme dans l'appareil d'Orsat;

3° Une cloche C, fermée à sa partie inférieure par un bouchon de caoutchouc à trois trous : deux de ces trous donnent passage à deux tiges verticales entre les extrémités desquelles se trouve une spirale de fil de platine ou de palladium; c'est par ces tiges et par cette spirale qu'on fait passer le courant d'une pile. Le troisième trou du bouchon communique avec un tube vertical D.

Des robinets à trois voies sont placés aux jonctions des diverses parties de l'appareil avec la branche horizontale.

On met en communication la cloche B avec l'air extérieur et on la remplit de potasse. On verse de l'eau (ou du mercure) dans le flacon aspirateur F et dans le tube D; puis, par un mouvement de l'aspirateur, on détermine l'ascension de la potasse de la cloche B jusqu'en haut du tube capillaire qui termine cette cloche. On ferme alors le robinet; d'une manière analogue, on remplit d'eau le mesureur A. Toutes les parties étant ainsi pleines de liquides, l'appareil est prêt à fonctionner.

Supposons qu'on veuille analyser un mélange d'air et de formène (cet instrument est spécialement destiné aux analyses de grisou); le gaz à étudier est transvasé dans un flacon G, portant au sommet un tube de caoutchouc fermé par une pince; le bout du caoutchouc est lui-même rempli d'eau pour éviter toute trace d'air. On tourne alors le robinet du mesureur et on le fait communiquer avec le gaz du flacon G; en baissant l'aspirateur, et en desserrant la pince, on fait passer le gaz dans le mesureur; le volume est observé, après qu'on a mis les niveaux liquides dans le flacon T et dans le mesureur sur un même plan horizontal.

En tournant le robinet du mesureur, et en élevant l'aspirateur, on fait passer le gaz dans la cloche à fil de palladium. La spirale est mise en communication avec la pile, devient rouge et brûle le gaz; on recommence deux ou trois fois l'opération, en faisant repasser le gaz dans le mesureur, et de là dans la cloche C. Quand tout est bien brûlé, on fait passer le résidu gazeux dans le mesureur, et on détermine le nouveau volume; puis on chasse le gaz dans la cloche à potasse; après l'absorption, on fait remonter le liquide de la cloche à potasse jusqu'au robinet qui correspond à celle-ci: le gaz repasse dans le mesureur, et on lit son volume, en ayant soin, comme précédemment, de le ramener à la pression atmosphérique.

Lorsque le gaz renferme assez de parties combustibles pour qu'une explosion soit à craindre, on ne fait la combustion que par petites fractions.

Un autre appareil, disposé d'une manière un peu différente, permet d'éviter

plus sûrement toute explosion (fig. 136); ici le brûleur est formé par un petit tube B, fermé au sommet par un bouchon où passent les conducteurs du fil

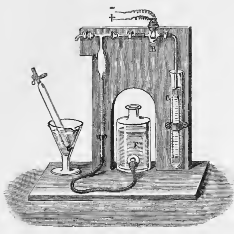


Fig. 136.

métallique. Ce fil est une spirale mince qu'on place sur l'axe du tube capillaire, de manière à bien assurer son contact avec les gaz qui traversent les tubes.

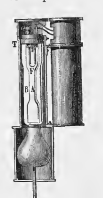


Fig. 137.

D'autres cloches à réactifs peuvent être ajoutées à ces appareils; on les rend ainsi propres à d'autres genres d'analyses plus complexes.

La figure 137 représente un autre instrument beaucoup plus simple, nommé *grisoumètre portatif*.

Ces divers appareils permettent donc d'analyser rapidement certains mélanges gazeux dont la composition est utile à connaître pour quelques industries (grisou, gaz des foyers, etc.). Il nous semble d'ailleurs que l'emploi de la spirale rougie, ne réalise pas un progrès bien sensible, au point de vue de la facilité des expériences, sur les procédés de combustion eudiométriques ordinaires.

Appareil de M. A. Dupré.

L'appareil suivant (fig. 138), imaginé par M. A. Dupré, rappelle par certains côtés celui d'Orsat : il fonctionne avec le mercure, et permet d'obtenir une grande précision.

C et B sont deux tubes gradués servant de mesureurs ; l'un porte un renflement au sommet, l'autre un renflement à la base ; on emploie à volonté l'un ou l'autre de ces deux tubes, selon le volume du gaz mis en expérience ; le mesureur à boule supérieure d'opérer sur 200^{cc}.

Les extrémités inférieures de ces deux tubes traversent le socle de l'instrument, se soudent à des tubes placés au-dessous, et sont ainsi mis en communication : d'une part, avec un troisième tube A ouvert au sommet; de l'autre avec un réservoir de mercure L mobile le long d'une tige métallique; des robinets u, v, w, z, établissent ou interrompent les communications entre ces diverses parties de l'appareil.

La petite boule supplémentaire à robinet placée à droite de la figure, sert, dans comme la pipette Salet, à récolter et à éliminer les petites bulles d'air qui pourraient être entraînées avec le mercure, lorsqu'on remplit le réservoir.

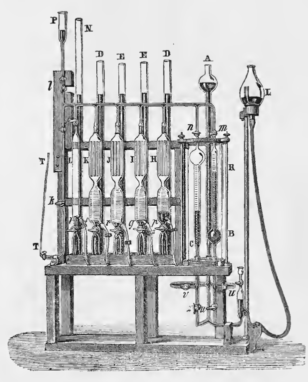


Fig. 138.

Un cylindre plein d'eau R, enveloppe les mesureurs et maintient leur température constante.

Les deux mesureurs communiquent par deux robinets avec une rampe horizontale en tube capillaire, à laquelle sont soudés les tubes en U servant de réservoirs aux réactifs absorbants. Ces tubes H, I, J, K, présentent deux renflements; dans celui du haut sont disposés, comme dans l'appareil Orsat, des bouts de tubes ouverts, destinés à multiplier les surfaces de contact entre le gaz et le réactif; le second renflement de ces tubes porte à sa base une petite tubulure fermée par un caoutchouc à pince p, q, r, s; au-dessous se trouve un robinet de verre, puis le tube se recourbe par derrière, en une longue branche ouverte au som-

met. Le cinquième tube, à la gauche de la figure, présente une disposition analogue ; il est destiné aux combustions eudiométriques, et porte à cet effet deux soudures latérales, où passent les deux fils de platine entre lesquels doit jaillir l'étincelle.

Pour introduire les liquides absorbants dans les tubes, on ouvre la petite pince qui serre le caoutchouc p, q, r, s; on fait plonger le bout de ce caoutchouc dans un vase contenant le réactif; puis en abaissant le réservoir de mercure on détermine une aspiration qui fait entrer le réactif dans la boule inférieure; le caoutchouc est refermé : par la branche ouverte du tube en U, on verse du mercure, et, ouvrant le robinet, on fait monter le réactif jusqu'au sommet du tube capillaire soudé à la rampe horizontale ; le mercure remplit alors la boule inférieure, et le réactif remplit la boule supérieure. Les divers autres tubes absorbants sont installés de la même façon et leurs robinets sont fermés.

Pour puiser l'échantillon de gaz, on se sert de différents procédés; si le gaz est sur le mercure, on peut introduire dans l'éprouvette le bout d'un tube de platine capillaire TT, et faire passer dans l'appareil le volume convenable, en aspirant au moyen du réservoir; on peut encore recueillir directement le gaz au sortir des appareils qui le produisent, en adaptant sur la tige Plk une tubulure à robinet.

Quoi qu'il en soit, le gaz étant introduit dans le mesureur, il faut balayer le petit résidu gazeux contenu dans la rampe horizontale. On y parvient en versant du mercure par l'entonnoir; ce mercure passe dans la rampe et chasse devant lui l'excès de gaz dans le mesureur. Il est à remarquer que le mercure peut couler devant les soudures des tubes capillaires ouvertes sur la rampe, sans tomber dans les liquides réactifs : ceci tient aux dimensions très restreintes de ces soudures, et c'est grâce à cette particularité qu'on a pu supprimer toute espèce de robinet aux points de jonction de la rampe et des tubes réactifs.

On mesure enfin le gaz: remarquons que, si l'un des deux tubes mesureurs reste libre, il y a avantage à y introduire une certaine quantité d'air, et à s'en servir comme d'un tube de pression analogue à ceux que nous avons déjà signalés dans divers appareils, c'est-à-dire à faire toutes les lectures lorsque le gaz étudié est à la même pression qu'une certaine masse d'air, servant de point de comparaison, et qu'on ramène toujours à occuper un même volume.

La mesure faite, on élève le réservoir, on ouvre le robinet du mesureur et le robinet du tube réactif où l'on veut faire passer le gaz : le liquide est déprimé dans la boule inférieure, le mercure de la boule inférieure remonte dans la branche verticale; après quelques instants de contact, on abaisse le réservoir, on tourne doucement le robinet; le gaz revient dans le mesureur, et, par le robinet, laisse remonter le réactif jusqu'au sommet du tube capillaire; on fait alors la nouvelle mesure, etc.

La combustion eudiométrique, s'effectue, selon les mêmes procédés, dans le tube Nlt; le gaz est ici enfermé entre deux robinets; on puise une quantité d'oxygène qu'on mesure dans le tube mesureur, et qu'on fait repasser dans le tube eudiométrique. Après avoir laissé les gaz se mélanger, on procède à la détonation, qu'il est aisé de faire sous pression réduite, si la violence de l'explosion est à craindre.

Méthode de W. Hempel.

W. Hempel, dans un opuscule récent (*Neue Methoden zur Analyse der Gase*, Vieweg., 1880), indique quelques nouvelles formes d'appareils dont nous allons donner un exposé sommaire.

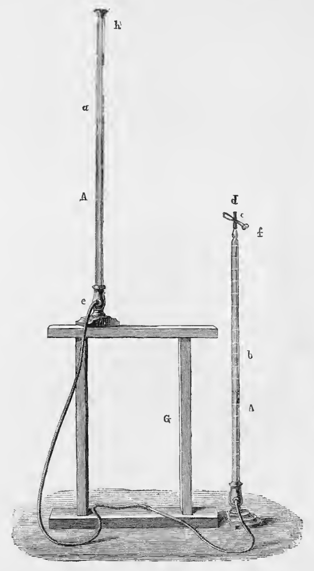


Fig. 139.

L'ensemble de ces instruments comprend : 1° un appareil mesureur appelé *burette à gaz;* 2° des pipettes à absorption; 3° des pipettes à explosion; 4° une

pipette productrice d'hydrogène; 5° un tube à mousse de palladium pour le dosage spécial de l'hydrogène.

L'instrument nommé *burette à gaz* est représenté figure 139: il est formé de deux tubes de verre, recourbés inférieurement et scellés chacun dans un bloc de bois; ces tubes se réunissent par leurs bases au moyen d'un tube de caoutchouc. Le tube mesureur est fermé au sommet par un bout de caoutchouc capillaire qu'on peut ouvrir ou fermer avec une pince de Mohr.

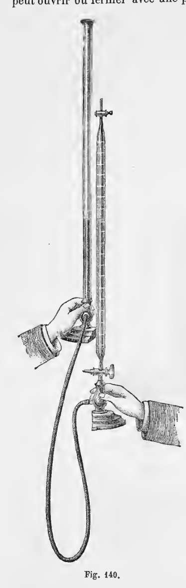


Fig. 140.

Cet instrument, très simple comme on le voit, est destiné aux analyses rapides de gaz non solubles dans l'eau. Pour puiser l'échantillon de gaz, on ajuste sur le bout de caoutchouc l'extrémité de l'appareil producteur du gaz, ou de la conduite qui l'amène; on abaisse le tube *a* au-dessous de l'autre, et on ouvre la pince; il se produit une aspiration. Quand le volume nécessaire est passé, on fait la lecture à la pression atmosphérique en tenant par la main le tube *a* à une hauteur telle que les niveaux du liquide dans les deux tubes soient sur le même plan.

Pour introduire le réactif, on abaisse beaucoup le tube *a*, et on le renverse pour vider l'eau qu'il contient, en serrant à la main le caoutchouc qui relie les deux parties; on remplace ensuite l'eau par le réactif.

Pour les gaz un peu solubles, tels que l'acide carbonique, on doit se servir d'une disposition un peu différente (fig. 140); c'est la pipette de Winkler modifiée : ici le mesureur porte à son sommet un robinet simple et à sa base, un robinet à trois voies dont une voie est percée dans le sens de la longueur. La burette étant bien sèche, on relie le sommet avec la source du gaz à étudier, et on tourne le robinet du bas de manière à faire communiquer sa plus longue voie avec l'intérieur de la burette; on détermine une aspiration par la clef percée en long de ce robinet; on ferme ensuite successivement les deux robinets, d'abord celui du bas. Si le gaz enfermé possède un petit excès de pression, on ouvre un instant le robinet supérieur, après avoir détaché la source du gaz et on revient ainsi à la pression atmosphérique.

Le reste de l'appareil (tube *a* et caoutchouc) est rempli avec de l'eau; l'air

entraîné dans le caoutchouc peut être chassé au dehors par une manœuvre du robinet inférieur.

On fait alors communiquer les deux parties et on absorbe dans l'eau les gaz solubles.

Les réactifs absorbants sont introduits par le trou percé dans la longueur du robinet qu'on relie par des caoutchoucs à des pipettes contenant les réactifs.

Toutes ces manipulations présentent divers inconvénients; elles ne s'appliquent guère à l'analyse des gaz très solubles; la précision n'est pas fort grande; un certain nombre de réactifs attaquent les caoutchoucs; enfin l'usure rapide des réactifs, et la nécessité de nettoyer chaque fois la burette, sont autant d'autres désagréments. Le mieux est donc de combiner l'emploi de la burette ci-dessus, avec celui de pipettes d'absorption d'une forme spéciale, disposées sur le principe des pipettes d'Ettling et de Doyère, et permettant de conserver à l'abri de l'air les gaz et les réactifs. La différence essentielle entre ces pipettes et celles de Doyère, c'est qu'elles se manient sans mercure.

Pipette simple. — La pipette simple (fig. 141) consiste en deux boules *a* et *b*, communiquant par un tube *d*. La boule *b* se termine par un tuyau capillaire *c*. *a* contient environ 100^{cc}, et *b* 150^{cc}.

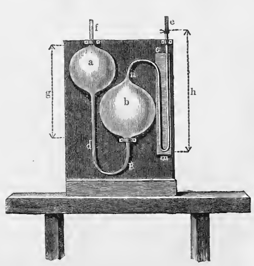


Fig. 141.

La figure 142 représente une autre pipette simple, différant de la précédente par la forme de la boule b_1, qui, comme on le voit, est plus allongée et porte au bas une tubulure que ferme un bouchon de caoutchouc. Cette pipette est surtout destinée à recevoir des réactifs solides qu'on introduit par la tubulure inférieure.

Pipette composée. — Dans la pipette précédente, les réactifs contenus dans la boule *a* sont directement en contact avec l'air : aussi certains d'entre eux, tels que le pyrogallate et le chlorure cuivreux, ne se conservent pas sans altération. On peut, il est vrai, essayer de les protéger sous une couche de pétrole lourd. Mais la pipette composée (fig. 142) remédie mieux à cet inconvénient.

Aux boules *a* et *b* de l'appareil précédent, sont jointes deux autres boules *c* et *d*. Pour remplir cette pipette, on verse d'abord un peu d'eau en *m*, de manière à obtenir en *c* une fermeture hydraulique, puis on ajuste sur le caoutchouc *l* un

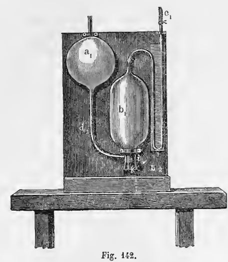


Fig. 142.

tube mince et long, muni d'un entonnoir, par où l'on verse le réactif; il reste, par ce mode de remplissage, une certaine quantité d'air dans la boule *a*, qu'il est facile d'éliminer en versant de l'eau en *m*. Les tubes *h*, *e*, et la boule *a*, sont donc pleins de réactif; le tube *f* et une partie de la boule *c* contiennent un peu d'air qui est bientôt privé des parties absorbables par le réactif (c'est-à-dire pleins d'azote en général); une partie de *c* et de *d* contient de l'eau.

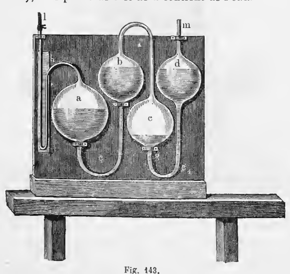


Fig. 143.

Une autre pipette, construite de la même manière, porte à la place de la boule *a* le réservoir tubulé pour recevoir les réactifs solides.

Pour faire une analyse, on remplit la burette avec de l'eau distillée, préalablement saturée avec les gaz à rechercher; les pipettes sont également remplies avec les réactifs absorbants convenables, saturés à l'avance avec les gaz qui doivent rester pour résidu. La boule a (pipette simple) reste vide (fig. 141). (Lorsqu'on répète à plusieurs reprises les mêmes analyses, les réactifs, qui servent un grand nombre de fois, se saturent d'eux-mêmes avec les gaz résidus).

On introduit le gaz dans la burette, comme il a été dit, et on fait la lecture après avoir amené le gaz à la pression atmosphérique.

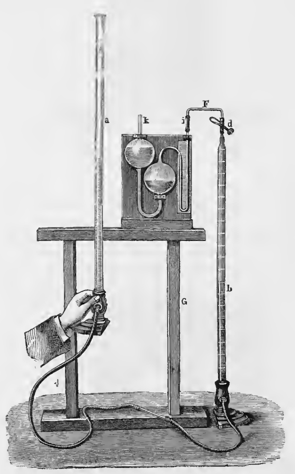


Fig. 144.

La figure 144 représente alors la disposition générale. La pipette est posée sur le petit banc G; elle est reliée à la burette par le tube très capillaire F; pour éviter l'emprisonnement des petites bulles d'air, avant de faire la jonction, on introduit de l'eau dans le caoutchouc, on y ajuste le tube F, qui se remplit d'eau de lui-même;

puis on fait la jonction du tube avec le caoutchouc i. En ouvrant la pince d et en levant le tube de niveau, on fait passer le gaz dans la pipette. Les bulles de gaz qui peuvent rester dans le tuyau F sont d'un volume généralement négligeable.

Le gaz est donc en définitive enfermé, comme dans la pipette Doyère, entre deux surfaces liquides; l'eau d'une part, dans le tube capillaire, le réactif de l'autre, dans la boule. On détache alors la burette de la pipette après avoir serré la pince : on secoue et l'absorption se produit rapidement. On relie de nouveau la pipette à la burette. On abaisse le tube de niveau et on laisse repasser le gaz dans la burette, en veillant à ce que le réactif absorbant ne pénètre pas plus loin que le tube capillaire F. On lit alors le nouveau volume.

Il convient d'avoir une pipette pour chaque réactif; les réactifs se conservent fort longtemps et peuvent servir pour des centaines d'expériences.

La méthode précédente est, d'après l'auteur, d'une précision presque aussi grande que celle qu'on obtiendrait avec des appareils à mercure; en tous cas elle est très suffisante pour diverses applications techniques.

Les principales conditions à remplir sont de maintenir la burette à une température constante, et d'attendre avant de faire les lectures que le liquide qui baigne les parois de la burette soit descendu aussi complètement que possible. Il faut, pour cela, attendre un nombre de minutes variable pour chaque liquide (5′ environ pour l'eau, 10′ pour la soude à 5 p. 100, 15 à 20′ pour l'acide sulfurique concentré).

Analyses par combustion.

La pipette d'explosion employée par Hempel est représentée figure 145; elle consiste en trois boules de verre épais : La boule c, qui sert de mesureur, contient environ 100^{cc}. La boule b a 50^{cc}; la boule a, 160^{cc}; de sorte que a peut renfermer environ autant de liquide que toute la partie du côté droit de la pipette. La boule c est reliée à un tube e d'un centimètre de large, terminé par un tube capillaire f et un caoutchouc g solidement maintenu, et fermé par une pince h. Deux fils de platine sont soudés en i, dans le tube e, et se relient derrière la monture aux bornes k, k. Deux lames de platines sont soudées dans le tube large en l, au-dessous de la boule b: ces électrodes sont reliées à des bornes mm. En n, un caoutchouc ferme la boule a par le moyen d'une pince o.

L'étranglement entre c et b porte un repère p.

On introduit dans la pipette 160^{cc} environ de solution de potasse à 5 p. 100, et très pure, on ouvre les deux pinces-robinets, ce qui fait passer au même niveau le liquide dans les boules a et b. En soufflant dans le caouchouc q, on fait remonter le liquide jusqu'à la marque p; on ferme alors la pince h. On a ainsi renfermé dans la boule C un volume connu d'air à la pression atmosphérique. On relie ensuite la burette au sommet de la pipette, comme d'habitude, et on détermine l'introduction du gaz à analyser.

Le gaz tonnant nécessaire à l'analyse est produit directement par l'électrolyse de la solution de potasse elle-même; c'est à cet objet que servent les deux électrodes l; il suffit d'ouvrir la pince o, et de faire passer un courant électrique; le liquide est déprimé dans la branche de gauche.

Avant l'explosion on agite convenablement l'appareil, pour bien mélanger les gaz.

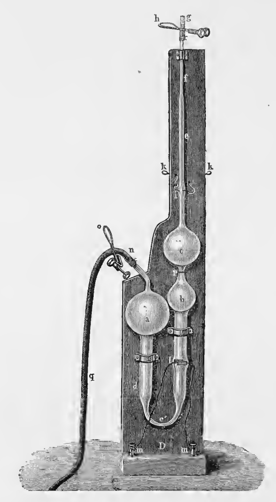


Fig. 145.

Enfin on aspire, par le caoutchouc *q* la solution de potasse jusqu'au point *n* de la boule *a*. On ferme *o*, et on fait passer l'étincelle. On agite le gaz avec la potasse, et on le fait repasser dans le mesureur.

L'hydrogène pur nécessaire aux combustions est produit dans une pipette de la forme représentée figure 142, dans la boule de laquelle se trouve maintenue une lame de zinc pur, baignant dans l'eau acidulée; il est facile de voir que cette pipette peut fonctionner comme un appareil à déplacement ordinaire.

Dosage de l'hydrogène. — Pour doser l'hydrogène, Hempel utilise les propriétés absorbantes de l'éponge de palladium. On dispose l'appareil comme dans

la figure 144, mais un tube en U contenant le palladium est intercalé entre la burette et la pipette.

Pour déterminer par exemple l'hydrogène dans un mélange d'azote et de gaz des marais, mélange sur lequel tous les réactifs absorbants sont impuissants, on place le tube en U à palladium dans un bain-marie à 100°, on chasse le gaz à travers ce tube. On fait repasser le gaz deux ou trois fois; l'hydrogène seul est absorbé. On remplace l'eau chaude autour du tube par de l'eau froide. On ramène l'eau dans la pipette au point du tube capillaire qu'elle atteignait au début de l'expérience, et on mesure le nouveau volume; il y a ici à tenir compte de l'air introduit dans le mélange par le tube à palladium. Ce volume est connu une fois pour toutes.

Pour rendre à la mousse de palladium ses propriétés absorbantes, on fait passer dans le tube un courant d'air, ce qui détermine une production de vapeur d'eau avec dégagement de chaleur. On retire le métal hors du tube, et on le calcine sur un couvercle de creuset de platine, de manière à l'oxyder superficiellement.

CHAPITRE X

PROCÉDÉS POUR RECONNAÎTRE SI UN GAZ DONNÉ EST UN GAZ UNIQUE OU UN MÉLANGE

Un problème souvent assez délicat à résoudre consiste à déterminer si un gaz donné est un gaz unique ou un mélange.

Lorsque, après avoir fait un gaz détoner dans l'eudiomètre, on n'observe aucun rapport simple entre les volumes gazeux des produits de la combustion, on sait qu'on a affaire à un mélange; mais la conclusion inverse ne serait nullement légitime; l'existence de rapports simples entre les volumes gazeux de la combustion ne démontrent pas que le gaz étudié était un gaz unique; car il arrive, dans beaucoup de décompositions chimiques que deux ou plusieurs gaz se trouvent éliminés simultanément, selon des rapports atomiques simples. Le cas se présente souvent pour des mélanges d'hydrogène et d'hydrocarbures. La difficulté est facile ment tranchée, lorsqu'on peut caractériser ou doser un ou plusieurs de ces différents gaz; mais il n'en est pas toujours ainsi, par exemple, lorsqu'on a à analyser des mélanges d'hydrogène et de carbures forméniques : ainsi, un gaz, qui d'après l'analyse eudiométrique serait formé de 4 équivalents de carbone et 6 équivalents d'hydrogène, peut en réalité, soit être le composé unique C^4H^6, soit le mélange $C^4H^4 + H^2$, soit le mélange $C^2H^4 + \frac{1}{2} C^4H^4$, soit enfin le mélange $C^4H^2 + H^4$.

Pour résoudre un pareil problème, en dehors des réactions absorbantes, dont l'emploi n'est pas toujours possible, deux méthodes se présentent qui ne sont, à la vérité, ni l'une ni l'autre d'un usage très pratique dans l'analyse usuelle : l'une consiste à soumettre le gaz à l'action d'un dissolvant et à déterminer si les volumes gazeux absorbés à des pressions variables sont proportionnels aux pressions, conformément à la loi d'absorption. S'il en est ainsi, le gaz est unique et non un mélange de plusieurs.

La deuxième méthode consiste à analyser le gaz, à le soumettre à la diffusion, à l'analyser de nouveau, et à voir si le rapport des volumes gazeux, après la combustion, a subi quelque changement. S'il y a eu changement, le gaz était un mélange; chacun des gaz constituants s'étant diffusé avec sa vitesse propre la composition a nécessairement changé.

DIFFUSION

On peut employer pour les expériences de diffusion l'appareil suivant imaginé par Bunsen :

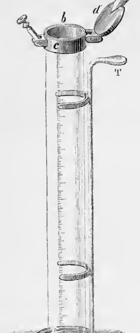


Fig. 146.

La figure 146 représente un gros tube gradué fermé à sa partie supérieure par un diaphragme de plâtre *b* de 8 à 10 millimètres d'épaisseur. Sur la garniture métallique *c*, le couvercle *d* peut se rabattre, et être appuyé hermétiquement grâce à une vis de pression. Une plaque de caoutchouc complète la fermeture.

Après avoir fermé le couvercle, on remplit ce tube, sur le mercure, du gaz à examiner. Puis on le retire à l'aide d'une cuiller en fer *pp* et on le porte sur un vase profond plein de mercure. On ouvre le couvercle et on laisse la diffusion s'opérer à travers le septum de plâtre. Les niveaux du mercure à l'intérieur et à l'extérieur doivent être maintenus égaux. Au bout de quelque temps, on reporte l'instrument sur la cuve, on puise un peu de gaz et l'on en fait de nouveau l'analyse.

Voici, par exemple, une expérience de diffusion faite par Bunsen sur le gaz des marais provenant de la décomposition des acétates alcalins par la potasse. L'analyse eudiométrique seule est impuissante à déterminer si un pareil gaz est un corps unique ou un mélange de $C^2H^3 + H$, ou $\frac{1}{2}(C^4H^6 + H^2)$.

OBSERVATIONS.	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Gaz employé.	104,5	0,3123	5°,7	32,0
Après addition d'air.	390,2	0,6009	5°,7	229,7
Après addition d'oxygène.	429,0	0,6400	5°,4	269,3
Après explosion.	361,6	0,5711	5°,4	202,5
Après absorption de CO^2.	323,1	0,5388	5°,8	170,2
Après addition d'hydrogène.	396,2	0,6136	5°,7	238,1
Après explosion.	350,1	0,5624	5°,7	192,9

Gaz combustible.		Oxygène consommé.		Acide carbonique formé.
32,0	:	65,9	:	32,3
1	:	2,08	:	1,01

Le gaz des marais seul ou le mélange $C^4H^6 + H^2$ donneraient évidemment les

mêmes rapports 1 : 2 : 1. Le gaz a donc été soumis à la diffusion avec l'air atmosphérique : son volume s'est réduit de 205 à 170. On a refait l'analyse : les nouveaux résultats sont :

OBSERVATIONS.	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Gaz employé.	126,8	0,3444	4°,5	42,96
Après addition d'oxygène et d'air.	280,6	0,4962	4°,8	136,84
Après explosion.	231,8	0,4473	4°,8	101,90
Après absorption de CO^2	201,8	0,4260	4°,8	84,48
Après addition d'hydrogène.	510,0	0,7359	5°,2	368,30
Après explosion.	422,9	0,6375	5°,2	264,57

Voici maintenant comment peut se faire le calcul :

Si l'on désigne par A le volume de gaz introduit dans l'eudiomètre, augmenté d'une quantité inconnue d'air atmosphérique provenant de la diffusion, et par x le volume du gaz méthyle, par y celui de l'hydrogène, par z celui de l'oxygène, par n celui de l'azote, par c l'acide carbonique formé pendant la combustion, par R le résidu d'oxygène que laisse la combustion avec l'hydrogène (après absorption de l'acide carbonique), enfin par N le mélange résidu d'azote et d'oxygène (après absorption de l'acide carbonique), on a, entre ces diverses données les relations suivantes :

$$n = \mathrm{N} - \mathrm{R},$$

$$x = \frac{1}{2}\,\mathrm{C},$$

$$z = \frac{\mathrm{A} + 2\mathrm{R} + 3\mathrm{C} - n}{3}$$

$$y = \mathrm{A} - (x + z + n).$$

Dans l'exemple ci-dessus, les valeurs sont les suivantes

$$\mathrm{A} = 136{,}84,$$
$$\mathrm{C} = 17{,}42,$$
$$\mathrm{R} = 34{,}58,$$
$$\mathrm{N} = 84{,}48,$$

d'où

Méthyle.	8,71
Hydrogène.	8,78
Oxygène.	69,45
Azote.	49,90
	136,84

Si l'on avait eu affaire à un mélange d'hydrogène et de méthyle, le rapport des volumes eût été nécessairement différent avant et après la diffusion : ce qui

n'a point eu lieu : par conséquent le gaz n'est pas un mélange, mais bien une combinaison unique, c'est-à-dire le gaz des marais C^2H^4 (1).

ABSORPTION DES GAZ PAR LES LIQUIDES

1. Les lois de la dissolution des gaz dans les liquides qui n'exercent sur eux aucune action chimique, ont été établies par Henry et Dalton, sous la forme suivante :

1° *L'unité de volume d'un liquide dissout à une température donnée une quantité* p *d'un gaz donné : cette quantité est proportionnelle à la pression* H *exercée par le gaz sur le liquide une fois l'absorption terminée.*

2° *Lorsqu'un mélange de plusieurs gaz se dissout dans un liquide, chaque gaz se dissout comme s'il était seul, et comme s'il avait une pression égale à celle qu'il a dans le mélange après l'absorption.*

Si on désigne par d le poids d'un litre d'un gaz à zéro et à la pression 760, le poids p de ce même gaz à la pression P occupera le volume :

$$V = \frac{p \times 760}{d \times P};$$

mais comme, d'après la première loi,

$$p = kP.$$

on aura

$$V = k\,\frac{760}{d},$$

c'est-à-dire que le volume gazeux absorbé par l'unité de volume du liquide, et mesuré à la pression P est constant. Désignant par u le volume dissous par le volume de liquide h, nous avons

$$\frac{u}{h} = \text{constante}.$$

Cette constante c n'est autre que le *coefficient de solubilité du gaz*, ou *coefficient d'absorption*. Le coefficient de solubilité d'un gaz à une température donnée est donc le rapport entre le volume du gaz absorbé, mesuré sous la pression finale, et le volume du liquide absorbant, ou encore, le volume du gaz (réduit à zéro et 760^{mm}), qui est absorbé par l'unité de volume d'un liquide à la pression de 0^m,760.

Pour déterminer le coefficient d'absorption d'un gaz, il faut connaître :

1° Le volume V du gaz avant l'absorption, réduit à zéro, observé à la pression P ;

2° Le volume h du liquide absorbant;

(1) Pour la description des appareils propres à mesurer la vitesse de diffusion des différents gaz (diffusiomètre de Bunsen), nous renvoyons le lecteur aux *Méthodes gazométriques* de Bunsen, et au tome Ier de l'*Encyclopédie*, 1er fascicule, p. 692 et suivantes.

3° Le volume V_1 du gaz restant après l'absorption, réduit à zéro, et observé à la pression P_1.

Le volume de gaz absorbé par le liquide h est égal au volume du gaz primitif diminué du volume restant; soit :

$$\frac{VP}{760} - \frac{V_1P_1}{760}.$$

Si l'absorption a été faite à la pression 760, et non à la pression P_1, cette quantité devient

$$\frac{VP}{P_1} - V_1.$$

Le coefficient d'absorption, α, c'est-à-dire la quantité de gaz absorbée à la pression 760 par l'unité de volume du liquide devient

$$\alpha = \frac{1}{h}\left(\frac{VP}{P_1} - V_1\right), \qquad (1)$$

et la quantité g de gaz absorbée à une pression P par un volume de liquide h est

$$g = \frac{\alpha h P}{760}. \qquad (2)$$

2. Voici l'instrument imaginé par Bunsen pour déterminer les coefficients d'absorption : cet instrument est désigné sous le nom d'*absorptiomètre* (fig. 147 et 148).

Il se compose d'un tube en verre plus large au milieu qu'aux extrémités, gradué en millimètres, et soigneusement jaugé. L'ouverture inférieure de ce tube est scellée dans une douille (fig. 148) munie d'un pas de vis : l'écrou de ce pas de vis constitue une pièce mobile *aa*, *cc*, dont la base sert de fermeture au tube gradué : en faisant tourner le tube autour de son axe, on détermine l'adhérence de la base ouverte du tube gradué contre une plaque de caoutchouc qui garnit le fond de la pièce *aa*. Les deux ressorts métalliques *c*, *c*, entrent à frottement dans des rainures verticales creusées dans la cavité du pied de l'instrument. Grâce à cette disposition, la douille *aa* ne peut se mouvoir que verticalement, et en tournant légèrement le sommet du tube gradué, on peut à volonté l'ouvrir ou le fermer par application contre la lame de caoutchouc.

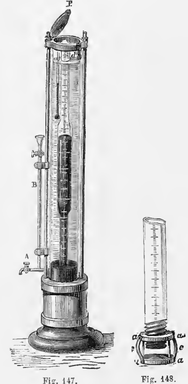


Fig. 147. Fig. 148.

Un manchon de verre entoure le tube gradué; ce manchon est maintenu sur le pied de bois par des tiges métalliques à écrous; la fermeture est rendue her-

métique par des lames annulaires de caoutchouc. Les tubes *rr* servent à introduire ou à enlever du mercure, de manière à produire à volonté un abaissement ou une augmentation de pression dans le tube à absorption. Le manchon est en outre rempli d'eau ; on note la température avec un thermomètre plongé dans l'eau du manchon.

Le couvercle supérieur du manchon est une rondelle de fer à charnière P, qu'on fixe au moyen d'une vis portée par la garniture. La partie centrale du couvercle est munie d'une lame tendue de caoutchouc, s'appliquant sur le sommet du tube à absorption, et le maintenant dans une position verticale, malgré les secousses que l'on fait subir à tout l'appareil.

Pour déterminer un coefficient d'absorption dans l'eau, on détache le tube gradué, on le remplit de mercure, et on le transporte sur la cuve. Après y avoir fait passer un certain volume du gaz à étudier et effectué les lectures nécessaires de pression et de température, on ajoute un certain volume d'eau *privée d'air*. Le tube est alors fermé au moyen de la pièce *aa*, et introduit dans le manchon, où l'on a versé d'avance un peu de mercure. Ce manchon est ensuite rempli d'eau que l'on maintient à température constante pendant toute la durée de l'expérience. On tourne légèrement le sommet du tube gradué, pour l'ouvrir et établir l'égalité de pression entre l'extérieur et l'intérieur; on le referme en tournant en sens inverse, et on rabat le couvercle. Il ne reste plus qu'à agiter énergiquement tout l'appareil, aussi longtemps qu'il est nécessaire, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de diminution de volume lorsqu'on ouvre la communication inférieure en tournant le tube par le sommet. Quand l'absorption est terminée, on note la température, la hauteur barométrique, le niveau inférieur du mercure dans le manchon, le niveau supérieur du mercure dans le tube à absorption, le niveau supérieur de l'eau dans le tube à absorption, enfin le niveau supérieur de l'eau dans le manchon.

Empruntons à M. Bunsen l'exemple suivant, relatif à la solubilité de l'azote dans l'eau à la température de 19°. Les observations à faire sont les suivantes :

1° *Avant l'absorption.*

Niveau inférieur du mercure dans le manchon.	$a = 423^{mm},6$
Niveau supérieur du mercure dans le tube à absorption.	$b = 124,1$
Hauteur barométrique.	$p = 746,9$
Température de l'absorptiomètre.	$t = 19°,2$
Température du baromètre.	$\tau = 19°,0$

2° *Après l'absorption.*

Niveau inférieur du mercure dans le manchon.	$a_1 = 352^{mm},2$
Niveau supérieur du mercure dans le tube à absorption.	$b_1 = 350,7$
Niveau supérieur de l'eau dans le tube à absorption.	$c_1 = 65,5$
Niveau supérieur de l'eau dans le manchon.	$b_1 = 8,0$
Hauteur barométrique.	$p_1 = 746,3$
Température de l'absorptiomètre.	$t_1 = 19°,0$
Température du baromètre.	$\tau_1 = 18°,9$

Réduction de ces observations.

1° *Avant l'absorption.*

Niveau du mercure	$a =$	423mm,6
Niveau du mercure	$b =$	124 ,1
Colonne de mercure dans le tube à absorption	$(a - b) =$	299 ,5
Colonne de mercure réduite à zéro	$\pi =$	298 ,5
Hauteur barométrique ($p = 746,9$) réduite à zéro	$\pi_1 =$	744 ,4
Pression du gaz réduite à zéro	$(\pi_1 - \pi) =$	445 ,9
Tension de la vapeur d'eau à 19°,2, à déduire	$=$	16 ,6
Pression de l'azote sec	$P =$	429 ,3
Volume du gaz à + 19°,2, relevé à la division $b = 124,1$ et corrigé d'après une table de jaugeage	$=$	34 ,90
Même volume réduit à zéro	$V =$	32 ,608

2° *Après l'absorption.*

Hauteur barométrique ($p = 746,3$) réduite à zéro	$\delta =$	743mm,8
Niveau du mercure	$a_1 =$	352 ,2
Niveau du mercure	$b_1 =$	350 ,7
Colonne de mercure dans le tube à absorption, à 19°,0	$(a_1 - b_1) =$	1 ,5
Colonne de mercure réduite à zéro	$=$	1 ,5
Niveau inférieur de l'eau dans le tube à absorption	$b_1 =$	350 ,7
Niveau supérieur de l'eau dans le tube à absorption	$c_1 =$	65 ,5
Colonne d'eau dans le tube à absorption	$(b_1 - c_1) = \omega =$	285 ,2
Niveau inférieur de l'eau dans le manchon	$a_1 =$	352 ,2
Niveau supérieur de l'eau dans le manchon	$d_1 =$	8 ,0
Colonne d'eau dans le manchon	$(a_1 - d_1) = \omega_1 =$	344 ,2
Colonne d'eau opposée à la pression barométrique	$(\omega_1 - \omega) =$	59 ,0
Même colonne d'eau réduite en mercure	$q =$	4 ,4
Pression réduite à zéro	$\delta - \delta_1 - q) =$	746 ,8
Tension de la vapeur d'eau à + 19°,0, à déduire	$=$	16 ,3
Pression de l'azote non absorbé	$P_1 =$	730 ,5
Résidu de gaz, à 19°,0, relevé à la division ($c_1 = 65,5$) et corrigé d'après la table de jaugeage	$=$	17 ,67
Même volume de gaz réduit à zéro	$V_1 =$	16 ,52
Volume relevé à la division $b_1 = 350,7$, corrigé d'après la table de jaugeage	$=$	200 ,04
Volume relevé à la division $c_1 = 65,5$, corrigé d'après la table de jaugeage	$=$	17 ,67
Volume d'eau absorbant	$h_1 =$	182 ,37

En appliquant ces nombres à la formule (1)

$$\alpha = \frac{1}{h_1}\left(\frac{VP}{P_1} - V_1\right),$$

on trouve, pour le coefficient d'absorption de l'azote à 19°, le nombre 0,01448.

3. La précision de ces expériences dépend surtout du soin avec lequel le dissolvant employé a été privé d'air. Nous avons décrit, p. 53, les procédés à employer pour obtenir des liquides complètement purgés de gaz.

Les coefficients de solubilité sont, comme nous l'avons dit, indépendants de la pression : c'est ce que vérifient les nombreuses expériences de Bunsen, dont nous allons donner le résumé : toutefois ces expériences n'ont été faites qu'à des pressions voisines de la pression atmosphérique; depuis, les expériences de MM. de Khanikoff et Longuinine, effectuées sur l'acide carbonique, ont montré

que la loi ne se vérifie pas à des pressions s'écartant notablement de la pression atmosphérique; en d'autres termes, le volume de gaz comprimé à 1.2.3... n atmosphères, absorbé par l'unité de volume du dissolvant, n'est pas 1.2.3... n fois plus grand que le volume de gaz absorbé par l'unité de volume du dissolvant à la pression 760 et à la même température (voyez *Ac. carbonique*, *Encyclopédie*, t. II, 2[e] section, 2[e] fascicule, p. 129).

Le coefficient de solubilité est une fonction de la température représentée par une expression de la forme

$$\alpha = \alpha_0 - Bt + Ct^2$$

α_0 étant le coefficient à zéro, B et C étant des constantes, t la température.

Voici les principales de ces formules d'interpolation, déterminées par M. Bunsen et par MM. Carius, Pauli et Schönfeld : elles indiquent les coefficients de solubilité des gaz les plus importants, dans l'eau et dans l'alcool, qui sont les deux dissolvants généralement usités : ces formules s'appliquent aux températures comprises entre 0° et 25°.

Solubilités dans l'eau.

Azote.	$\alpha = 0{,}020346 - 0{,}00053887\,t + 0{,}000011156\,t^2$.
Hydrogène.	$\alpha = 0{,}0193$ (constant entre 0° et 20°).
Oxyde de carbone.	$\alpha = 0{,}032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}000016421\,t^2$.
Acide carbonique.	$\alpha = 1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}0016424\,t^2$.
Protoxyde d'azote.	$\alpha = 1{,}30521 - 0{,}045362\,t + 0{,}0006843\,t^2$.
Hydrogène sulfuré.	$\alpha = 4{,}3706 - 0{,}083687\,t + 0{,}0005213\,t^2$.
Acide sulfureux.	$\alpha = 79{,}789 - 2{,}6077\,t + 0{,}02935\,t^2$.
Ammoniaque.	$\alpha = 1049{,}63 - 29{,}496\,t + 0{,}67687\,t^2 - 0{,}0095621\,t^3$.
Formène.	$\alpha = 0{,}05449 - 0{,}0011807\,t + 0{,}000010278\,t^2$.
Éthylène	$\alpha = 0{,}25629 - 0{,}00913631\,t + 0{,}000188108\,t^2$.
Hydrure d'éthylène. . . .	$\alpha = 0{,}0871 - 0{,}0033242\,t + 0{,}0000603\,t^2$.
Hydrure de butylène. . .	$\alpha = 0{,}031474 - 0{,}0010449\,t + 0{,}000025066\,t^2$.

Solubilités dans l'alcool.

Azote.	$\alpha = 0{,}126338 - 0{,}000418\,t + 0{,}0000060\,t^2$.
Hydrogène.	$\alpha = 0{,}06925 - 0{,}0001487\,t + 0{,}000001\,t^2$.
Oxygène.	$\alpha = 0{,}28397$ (constant entre 0° et 24°).
Oxyde de carbone.	$\alpha = 0{,}20443$ (constant entre 0° et 25°).
Acide carbonique.	$\alpha = 4{,}32955 - 0{,}09395\,t + 0{,}00124\,t^2$.
Protoxyde d'azote . . .	$\alpha = 4{,}17805 - 0{,}069816\,t + 0{,}000609\,t^2$.
Bioxyde d'azote.	$\alpha = 0{,}31606 - 0{,}003487\,t + 0{,}000049\,t^2$.
Hydrogène sulfuré . . .	$\alpha = 17{,}891 - 0{,}65598\,t - 0{,}00661\,t^2$.
Acide sulfureux.	$\alpha = 328{,}62 - 16{,}95\,t + 0{,}3119\,t^2$.
Formène.	$\alpha = 0{,}522586 - 0{,}0028655\,t + 0{,}0000142\,t^2$.
Éthylène.	$\alpha = 3{,}59498 - 0{,}057716\,t + 0{,}0006812\,t^2$.

Observations relatives aux tableaux précédents.

Oxygène. La détermination du coefficient d'absorption de l'oxygène présente, d'après Bunsen, quelques difficultés. L'agitation énergique que l'on imprime à l'absorptiomètre détermine, avec l'oxygène, la formation d'un dépôt noir pulvé-

rulent, provenant sans doute de l'oxydation des métaux étrangers dissous dans le mercure : on pouvait donc craindre de trouver ainsi un coefficient trop grand. En purifiant le mercure avec soin, on a trouvé en effet un coefficient un peu plus petit ; néanmoins ce coefficient ne restait pas constant et augmentait avec l'agitation, en même temps que le dépôt noir continuait à se produire. Mais ce coefficient peut être déterminé indirectement comme il suit :

Lorsqu'on fait passer dans l'eau privée d'air un courant d'air (ne contenant que de l'oxygène et de l'azote), les quantités V_0 et V d'oxygène et d'azote absorbées sont représentées par les équations

$$V_0 = \frac{\alpha POV_1}{760\,(Az + O)}\,; \qquad V = \frac{\beta PAzV_1}{760\,(Az + O)}$$

dans lesquelles V_1 représente le volume du liquide absorbant. En divisant membre à membre, on a

$$\alpha = \frac{AzV_0}{OV}\,\beta.$$

Le rapport $\frac{Az}{O}$, qui représente la composition de l'air atmosphérique, étant connu, de même que β le coefficient d'absorption de l'azote, il suffit, pour connaître α, de mesurer $\frac{V_0}{V}$, c'est-à-dire la composition de l'air absorbé par l'eau à une température donnée. On a donc fait passer pendant plusieurs heures un courant d'air (privé d'acide carbonique et d'ammoniaque) à travers de l'eau tout à fait pure, bien purgée d'air, et maintenue à une température constante. L'air dissous par cette eau, en a été extrait, puis analysé. On a trouvé, dans diverses expériences, que la composition de l'air absorbé à des températures peu différentes entre elles restait à peu près constante, sont en moyenne

Oxygène V_0.	34,91
Azote V.	65,09
	100,00

En admettant pour la composition de l'air atmosphérique :

Oxygène.	0,2096
Azote.	0,7904
	1,0000

et en remplaçant V_0, V, O, Az par leurs valeurs dans l'équation ci-dessus, on trouve pour le coefficient d'absorption de l'oxygène dans l'eau,

$$\alpha = 2.0225\beta,$$

β désignant le coefficient d'absorption de l'azote.

Solubilité de l'air dans l'eau. — Quand il s'agit d'un mélange tel que l'air atmosphérique, chacun des éléments se dissout avec son propre coefficient de solubilité : il en résulte, si les deux coefficients sont différents, que la composition du mélange éprouve elle-même une altération variant avec le rapport de la masse de l'eau à celle du gaz.

Le calcul du coefficient d'absorption d'un mélange gazeux, d'après le rapport de ses éléments et leurs coefficients d'absorption, suppose donc que la masse du gaz est tellement grande par rapport à celle du liquide absorbant, que le changement produit dans la composition du gaz par l'absorption puisse être considéré comme insignifiant.

Pour l'air atmosphérique, en admettant la composition,

$$\begin{aligned} O &= 0{,}2096 \\ Az &= 0{,}7904 \\ \hline & \quad 1{,}0000 \end{aligned}$$

et en substituant dans les équations

$$V_0 = \frac{\alpha POV_1}{760(Az + O)}, \quad V = \frac{\beta PAzV_1}{760(Az + O)}$$

pour Az et O, les nombres ci-dessus, pour P 760, pour V_1 et $Az + O$ le nombre 1, on trouve pour le coefficient de l'air dans l'eau

$$c = 0{,}2096\alpha + 0{,}7904\beta.$$

Gaz très solubles ou attaquant le mercure. — Un certain nombre d'autres coefficients d'absorption ne peuvent être déterminés dans l'absorptiomètre : ce sont ceux des gaz qui attaquent le mercure, ou qui sont très solubles.

Tel est le cas, par exemple, de l'hydrogène sulfuré qui en présence de l'alcool attaque le mercure. Le meilleur procédé consiste alors à saturer exactement par le gaz une certaine quantité du dissolvant bien privé d'air, et à y doser ultérieurement le gaz dissous par des procédés analytiques convenables. La disposition de l'appareil est facile à imaginer.

Cette méthode s'applique encore à la détermination du coefficient d'absorption des gaz très solubles. Prenons pour exemple la solution d'acide sulfureux dans l'alcool : on sature de gaz sulfureux une certaine quantité de dissolvant; on détermine au moyen d'une solution titrée d'iode la quantité de gaz sulfureux que renferme un volume déterminé du liquide saturé (il faut, dans ce cas, étendre de beaucoup d'eau bouillie le liquide où l'on fait le dosage).

Si le gaz est peu soluble, on pourra sans erreur sensible considérer le volume primitif du liquide comme égal à celui du même liquide saturé de gaz; mais il est évident que l'on ne peut plus faire la même hypothèse lorsque le poids du gaz absorbé devient une fraction notable de celui du liquide absorbant; c'est ce qui se présente avec l'acide sulfureux; dans ce cas, il faut déterminer les poids spécifiques du dissolvant saturé aux diverses températures et calculer le volume qu'aurait occupé le liquide avant l'absorption du gaz. Désignons par p le poids d'acide sulfureux contenu dans le volume V d'alcool saturé à 0° et à la pression P, par s le poids spécifique du gaz (rapporté à l'air), par s_1 le poids spécifique de l'alcool saturé, par s_2 le poids spécifique de l'alcool pur. Le poids du volume mesuré d'alcool est Vs_1; le poids de l'alcool pur contenu dans cet alcool saturé est $Vs_1 - p$, et son volume est $\frac{Vs_1 - p}{s_2}$; le volume d'alcool pur ayant absorbé

$\frac{773\,p}{s}$ volumes de gaz sulfureux, un centimètre cube d'alcool absorbera $\frac{773\,ps_2}{s(\mathrm{V}s_1 - p)}$ centimètres cubes de gaz à la pression P, et à la température t.

Le coefficient d'absorption, c'est-à-dire le volume de gaz sulfureux absorbé à la température t par l'unité de volume d'alcool est par suite

$$c = \frac{760 \times 773\,ps_2}{\mathrm{P}(\mathrm{V}s_1 - p)s}.$$

Cette formule montre que la détermination du coefficient d'absorption nécessite, dans ce cas et en général toutes les fois qu'il s'agit de gaz très solubles, la connaissance préalable des poids spécifiques, aux diverses températures, des liquides absorbants saturés.

Nous n'insisterons pas ici sur les différents tours de main nécessaires pour mesurer les densités des solutions gazeuses, et les coefficients d'absorption des gaz très solubles. Le lecteur trouvera à ce sujet des détails plus précis dans les *Méthodes gazométriques* de Bunsen.

Solubilité des mélanges gazeux. — Étudions maintenant ce qui se passe lorsque, au lieu d'un gaz unique, on a affaire à un mélange de deux ou plusieurs gaz, chacun à la pression P et occupant respectivement les volumes v_1, v_2, ..., v_n. Si l'on suppose ces gaz superposés sans pouvoir se mélanger, si l'on imagine, par exemple, des diagrammes ii, i_1i_1 (fig. 149) les séparant les uns des autres, il est clair que chacun de ces volumes gazeux exerce sur le diaphragme une pression P. Si l'on fait disparaître les diaphragmes, chacun des gaz, tels que v_1, se mélangeant avec les autres finira par occuper le volume $v_1 + v_2 + ... + v_n$. D'après la loi de Mariotte, sa pression, de P qu'elle était, deviendra

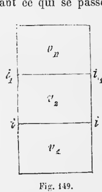


Fig. 149.

$$\frac{v_1}{v_1 + v_2 + ... + v_n}\,\mathrm{P}.$$

De même pour les autres gaz constitutifs du mélange. La pression finale du mélange est la somme de ces pressions partielles :

$$\mathrm{P} = \frac{v_1}{v_1 + v_2 + ... + v_n}\,\mathrm{P} + \frac{v_2}{v_1 + v_2 + ... + v_n}\,\mathrm{P} + ...$$
$$... + \frac{v_n}{v_1 + v_2 + ... + v_n}\,\mathrm{P}.$$

L'absorption de chacun des gaz s'effectuera proportionnellement à la pression partielle correspondante.

Soient maintenant un mélange des gaz v_1, v_2, ... v_n, et soient α_1, α_2, ... α_n les coefficients d'absorption de ces gaz à une température donnée. Les quantités de

chaque gaz absorbées par le volume h de liquide seront, à la pression

$$\frac{\alpha_1 h P v_1}{760(v_1 + v_2 + \dots + v_n)},$$
$$\frac{\alpha_2 h P v_2}{760(v_1 + v_2 + \dots + v_n)},$$
$$\dots\dots\dots$$
$$\frac{\alpha_n h P v_n}{760(v_1 + v_2 + \dots + v_n)}.$$

Par suite l'unité de volume de gaz absorbé renferme

$$k_1 = \frac{\alpha_1 v_1}{\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_n v_n}$$

du 1er gaz,

$$k_2 = \frac{\alpha_2 v_2}{\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_n v_n}$$

du 2e gaz,

$$k_n = \frac{\alpha_n v_n}{\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_n v_n},$$

du $n^{\text{ème}}$ gaz, etc.

Inversement, *si l'on connaît les quantités* k_1, k_2, ..., k_n *contenues dans l'unité de volume du gaz absorbé, il sera facile de déterminer les quantités* v_1 v_2, ..., v_n *de chacun des gaz contenus dans le mélange primitif*. En effet, on a :

$$v_1 = \frac{\frac{k_1}{\alpha_1}}{\frac{k_1}{\alpha_1} + \frac{k_2}{\alpha_2} + \dots + \frac{k_n}{\alpha_n}}$$

pour le 1er gaz,

$$v_2 = \frac{\frac{k_2}{\alpha_2}}{\frac{k_1}{\alpha_1} + \frac{k_2}{\alpha_2} + \dots + \frac{k_n}{\alpha_n}}$$

pour le second, et

$$v_n = \frac{\frac{k_n}{\alpha_n}}{\frac{k_1}{\alpha_1} + \frac{k_2}{\alpha_2} + \dots + \frac{k_n}{\alpha_n}}.$$

Ces formules ne sont évidemment applicables que dans le cas où l'absorption d'un gaz ne fait subir au reste du mélange aucun changement appréciable; elles supposent donc un mélange de gaz, de composition constante, incessamment renouvelé, et agissant sur un même liquide absorbant, dont le volume est négligeable par rapport au volume du gaz. S'il n'en est pas ainsi, il convient de tenir compte du changement que l'absorption elle-même d'un gaz fait subir à la composition relative des parties non absorbées. Soit, par exemple, un mélange de deux gaz, dont V est le volume total à la pression P_1, v et v_1 les volumes respectifs de chaque gaz contenus dans l'unité de volume du mélange, α et β les coefficients d'absorption de chacun d'eux à une température donnée,

h le volume du liquide absorbant, V_1 et P_1 les volumes et pressions du gaz restant après l'absorption, K_1 et K_2 les volumes de chaque gaz contenus dans l'unité de volume du résidu.

Le mélange V contient vV du premier gaz à P, ou $\frac{\alpha VP}{760}$, à la pression 760 (les volume V, v, v_1, V_1 sont supposés réduits à zéro). L'absorption fait de ce volume deux parts, l'une x reste libre, l'autre x_1 se dissout.

L'unité de volume du liquide absorbant α, le volume liquide h absorbera à la pression P_1, la quantité

$$\frac{\alpha h P_1}{760}.$$

D'autre part le volume x non absorbé du premier gaz par son mélange avec le second devient $\frac{V_1 P_1}{76}$, et la quantité absorbée par le liquide h, est

$$\frac{\alpha h x}{V_1} = x_1. \quad (1)$$

D'où

$$x + \frac{\alpha h x}{V_1} = \frac{vVP}{760}$$

et

$$x = \frac{vVP}{0{,}76\left(1 + \frac{\alpha h}{V_1}\right)}.$$

De même, le volume non absorbé du second gaz est:

$$y = \frac{v_1 VP}{760\left(1 + \frac{\beta h}{V_1}\right)}.$$

Posons pour abréger :

$$vVP = A, \quad v_1 VP = A_1,$$

$$1 + \frac{\alpha h}{V_1} = B,$$

$$1 + \frac{\beta h}{V_1} = B_1,$$

Il vient :

$$\frac{AB_1}{AB_1 + A_1 B} = \frac{x}{x+y} = n,$$

$$\frac{A_1 B}{AB_1 + A_1 B} = \frac{y}{x+y} = n_1. \quad (6)$$

On voit que, réciproquement, il est possible de déterminer la constitution d'un mélange gazeux, en mesurant les changements de volume qu'il subit sous l'influence d'un volume donné d'un liquide absorbant. Ce genre de déterminations est quelquefois utilement applicable, ainsi que l'a montré Bunsen.

(1) Car $x = \frac{V_1 P_1}{760}$, $\frac{P_1}{760} = \frac{x}{V_1}$, d'où, en remplaçant ce rapport dans l'expression $\frac{\alpha h P_1}{760}$, il vient $x_1 = \frac{\alpha h x}{V_1}$.

Soit par exemple un mélange de deux gaz, dont on veut déterminer les rapports des volumes. Appelons x le volume du premier gaz à la pression 1, x' le volume non absorbé par le dissolvant (ce volume réduit à la même pression 1), V′ le volume non absorbé à la pression P′.

La pression du volume non absorbé devient $\frac{x'}{V'}$. Le volume absorbé est à cette pression, αh; à la pression 1, il est $\frac{x'}{V'}\alpha h$.

D'où

$$x = x' = \frac{x'}{V_1'} + \alpha h = x'\left(1 + \frac{\alpha h}{V'}\right)$$

et

$$x' = \frac{x}{1 + \frac{\alpha h}{V'}}.$$

La pression du volume du gaz 1 non absorbé est donc :

$$\frac{x}{V' + \alpha h}$$

Avec le second gaz, on aurait de même, pour la pression du volume non absorbé,

$$\frac{y}{V' + \beta h},$$

et comme P′ est la pression du mélange,

$$P' = \frac{x}{V' + \alpha h} = \frac{y}{V' + \beta h},$$

et si P représente la pression sous laquelle le mélange occupait primitivement le volume V, on a :

$$P = \frac{x}{V} + \frac{y}{V}.$$

On a donc

$$1 = \frac{x}{(V' + \alpha h)P'} + \frac{y}{(V' + \beta h)P'},$$
$$1 = \frac{x}{VP} + \frac{y}{VP}$$

Posons pour abréger :

$$VP = W,$$
$$(V' + \alpha h)P' = A,$$
$$(V' + \beta h)P' = B,$$

Le rapport $\frac{x}{y}$ devient

$$\frac{x}{y} = \frac{W - B}{A - W}\cdot\frac{A}{B}.$$

Les volumes des deux gaz contenus dans l'unité de volume du mélange sont alors

$$\frac{x}{x+y} = \frac{W-B}{A-B} \cdot \frac{A}{W}, \qquad (7)$$

$$\frac{y}{x+y} = \frac{A-W}{A-B} \cdot \frac{B}{W}.$$

Pour déterminer n gaz, on procéderait de la même manière : il faudrait avoir n équations.

En somme, on peut calculer la composition d'un mélange de deux gaz, connaissant :

α_1, coefficient d'absorption du premier gaz;
β_1, coefficient du second gaz;
V, leur volume total, à la pression P;
V_1, le résidu après l'absorption à la pression P_1;
h, le volume d'eau absorbant.

Voici par exemple, d'après Bunsen, la détermination d'un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène.

I. Détermination eudiométrique.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Hydrogène	120,6	0,7214	13°,6	82,87
Après addition de CO^2	129,4	0,7269	13°,5	39,63
d'où :				
Hydrogène			92,46	
Acide carbonique			7,54	
			100,00	

II. Analyse absorptiométrique.

	VOLUME.	PRESSION.	TEMPÉRATURE.	VOLUME à 0° et 1m de pression.
Volume employé	180,94	0,5368	15°,4	171,29
Après l'absorption	122,01	0,6809	5°,5	119,61
Volume d'eau absorbant			356,4	

d'où

$$P = 0,5368 \qquad V = 171,29$$
$$P_1 = 0,6809 \qquad V_1 = 119,61$$
$$\alpha = 1,4199 \qquad \beta = 0,0193$$
$$h = 356,4.$$

D'où la composition

	Par analyse eudiométrique.	Par analyse absorptiométrique.
Hydrogène	0,9207	0,9246
Acide carbonique	0,0793	0,0754
	1,0000	1,0000

Il est facile de déduire de là la composition du mélange-résidu non absorbé :

Hydrogène	0,9829
Acide carbonique	0,0171

On trouvera dans le livre de Bunsen diverses applications intéressantes de ces méthodes d'absorption.


TABLEAUX NUMÉRIQUES

TABLEAUX NUMÉRIQUES

I. POIDS SPÉCIFIQUES ET DENSITÉS DES GAZ.

Le tableau suivant (1) résume les principales données importantes à connaître dans les analyses gazométriques.

Dans la première colonne sont indiqués les noms des différents gaz et d'un certain nombre de corps liquides aux températures ordinaires, mais facilement volatils et qu'on peut rencontrer à l'état de vapeurs dans l'analyse de certains mélanges gazeux. La seconde colonne contient les formules en équivalents ; la troisième les poids équivalents ; la quatrième les volumes gazeux correspondants, c'est-à-dire les rapports entre le volume occupé par un certain poids d'oxygène (soit 8 grammes ou un équivalent), et le volume occupé par le poids équivalent du gaz étudié. La cinquième colonne contient les poids du litre de chacun des gaz ; la sixième, les densités calculées ; la septième, les densités trouvées ; enfin dans la huitième colonne sont consignés les noms des observateurs.

La plus importante de ces données, est le poids du litre : c'est de ce nombre, et non de la densité, qu'on a constamment à faire usage dans les calculs relatifs aux gaz, lorsqu'on veut transformer en poids les volumes gazeux mesurés dans une expérience ; c'est le poids du litre qu'il est utile de savoir et de retenir. Il est d'ailleurs facile de le retrouver par un calcul simple.

Les nombres de la cinquième colonne représentent donc les poids en grammes d'un litre P de chaque gaz, mesuré à la température de zéro, et sous la pression 760^{mm} : on les obtient en multipliant le poids d'un litre d'hydrogène, à 0° et 760^{mm}, soit $0^{gr.}\,089578$, par l'équivalent E du corps considéré, et en divisant ce produit par la moitié du volume gazeux correspondant n. Ainsi le poids du litre d'un gaz quelconque est égal à

$$\frac{0.089578 \times E \times 2}{n} \qquad (1)$$

On peut encore rapidement calculer le poids du litre d'un gaz en divisant son équivalent par $22^{\text{lit.}}\,32$ si le gaz occupe 4 volumes, ou par $11^{\text{lit.}}\,16$, s'il occupe 2 volumes.

(1) D'après M. Berthelot. *Annuaire des Longitudes.*

Pour avoir le poids du litre d'un gaz à une température t et à une pression P, on doit multiplier le nombre que donne la formule (1) par

$$\frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

En somme, le poids d'un litre d'un gaz à t degrés et à la pression H peut être représenté par la formule :

$$\pi = \frac{0.089578 \times 2 E \times H}{n\,(1 + 0.00367\,t)\;760} \qquad (2)$$

Cette formule ne s'applique évidemment qu'à tout gaz ou vapeur placé dans les conditions où il suit exactement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac : la plupart des gaz se trouvent dans ces conditions aux températures ordinaires, d'autres ne les remplissent qu'à des températures plus ou moins élevées. Quoi qu'il en soit, dans les limites où un gaz ne satisfait point à ces lois, sa densité ne peut être exprimée par un chiffre indépendant de la température et de la pression.

Il est bien évident que, pour les corps qui ne sont pas gazeux à la température de zéro, le poids du litre indiqué par notre tableau et calculé d'après la formule (1) ne représente qu'une valeur fictive : Mais, on peut dans ce cas, comparer le poids calculé d'après la formule (2), à une température et à une pression où le corps est gazeux et suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, avec le poids du litre d'un autre gaz pris dans les mêmes conditions de température et de pression. Le rapport obtenu $\frac{\pi}{\pi'}$ est indépendant de la température et de la pression ; par suite, il est le même que le rapport $\frac{P}{P'}$ calculé d'après la formule (1).

Les densités théoriques D, inscrites dans la sixième colonne, sont calculées en divisant le poids P du litre à zéro et 760^{mm}, par le poids du litre d'air à zéro et 760^{mm}, soit $1^{gr.}$ 293187. On peut les obtenir encore en multipliant la densité de l'hydrogène par l'équivalent du gaz considéré, et en divisant par la moitié du volume gazeux n, soit :

$$D = \frac{0.06926 \times E \times 2}{n}$$

TABLEAU I

FORMULES, ÉQUIVALENTS, POIDS DU LITRE ET DENSITÉS DES GAZ

I.

TABLEAU DES POIDS SPÉCIFIQUES ET DENSITÉS DES GAZ,
D'APRÈS M. BERTHELOT.

NOMS.	FORMULES.	POIDS équivalents E.	VOLUMES gazeux n.	POIDS DU LITRE P.	DENSITÉS théoriques D.	DENSITÉS trouvées	OBSERVATEURS.
Oxygène	O.	8	1	1.433 (théorie). 1.430 (Regn.)	1.109	1.1056	Regnault.
Hydrogène	H.	1	2	0.08958	0.06926	0.06926	Regnault.
Azote	Az.	14	2	1.254 (théorie). 1.256 (Regn).	0.970	0.9714	Regnault.
Chlore	Cl.	35.5	2	3.18	2.46	2,47 temp. ord. 2.45 à 200°.	Gay-Lussac et Thenard. Ludwig.
Acide chlorhydrique	HCl.	36.5	4	1.635	1.265	1.278	Biot et Gay-Lussac.
Acide bromhydrique	HBr.	81	4	3.63	2.80	2.71	Löwig.
Acide iodhydrique	HI.	128	4	5.73	4.43	4.44	Gay-Lussac.
Acide fluorhydrique	HF.	20	4	0.896	0.693	»	»
*Vapeur d'eau	HO.	9	2	0.806	0.6237	0.6235	Gay-Lussac.
Acide sulfhydrique	HS.	17	2	1.523	1.178	1.191	Gay-Lussac et Thenard.
Acide sélénhydrique	HSe.	40.5	2	3.63	2.80	2.80	Bineau.
Acide tellurhydrique	HTe.	65	2	5.82	4.50	4.49	Bineau.
Ammoniaque	AzH^3.	17	4	0.761	0.589	0.597	Biot et Arago.
Hydrogène phosphoré	PH^3.	34	4	1.52	1.178	1.214	Dumas.
Hydrogène arsénié	AsH^3.	78	4	3.49	2.71	2.695	Dumas.
Hydrogène antimonié	SbH^3.	125	4	5.60	4.33	»	»
Hydrogène silicé	SiH^4.	32	4	1.43	1.11	»	»
Protoxyde d'azote	AzO.	22	2	1.971	1.525	1.527	Thomson.
Bioxyde d'azote	AzO^2.	30	4	1.343	1.0395	1.039	Bérard.
Acide azoteux	AzO^3.	38	2	3.40	2.63	»	»
Acide hypoazotique	AzO^4	46	4	2.06	1.59	2.65 à 26° 1.57 à 183°	Deville et Troost.
Acide sulfureux	SO^2.	32	2	2.87	2.22	2.25	Gay-Lussac.
Oxyde de carbone	CO.	14	2	1.254	0.970	0.968	Wrede.
Acide carbonique	CO^2.	22	2	1.971 (théorie). 1.9774 (Regn.)	1.525	1.529	Regnault.
Acide hypochloreux	ClO.	43.5	2	3.90	3.02	»	»
Acide chloreux	ClO^3.	59.5	2	5.33	4.12	4.07 à 9°	Brandau.
Acide hypochlorique	ClO^4.	67.5	4	3.024	2.34	2.33	Pébal.
Oxysulfure de carbone	COS.	30	2	2.69	2.08	2.10	Than.
Oxychlorure de carbone	COCl.	49.5	2	4.43	3.43	3.46	Thomson.
Chlorure de bore	BCl^3.	117.5	4	5.26	4.06	3.94	Dumas.
Fluorure de bore	BF^3.	68	4	3.05	2.36	2.31	Dumas.
Fluorure de silicium	SiF^4.	104	4	4.66	3.60	3.60	Dumas.
Fluorure de phosphore	PF^5.	126	4	5.64	4.37	4.39	Thorpe.
Acétylène	C^2H ou C^4H^2.	13 26	2 4	1.165	0.901	0.92	Berthelot.
Éthylène ou gaz oléfiant	C^2H^2 ou C^4H^4.	14 28	2 4	1.254	0.970	0.971	Thomson.
Méthyle ou hydrure d'éthylène	C^2H^3 ou C^4H^6.	15 30	2 4	1.343	1.039	1.075	Kolbe et Frankland.
Formène ou gaz des marais	C^2H^4.	16	4	0.716	0.554	0.558	Thomson.
Cyanogène	C^2Az ou C^4Az^2.	26 52	2 4	2.330	1.802	1.806	Gay-Lussac.
*Acide cyanhydrique	C^2AzH.	27	4	1.210	0.936	0.948	Gay-Lussac.
Chlorure de cyanogène	C^2AzCl.	61.5	4	2.755	2.131	»	»
Ether méthylchlorhydrique	C^2H^3Cl.	50.5	4	2.261	1.750	1.73	Dumas et Peligot.
Id bromhydrique	C^2H^3Br.	95	4	4.255	3.292	3.25	Bunsen.
Ether méthylfluorhydrique	C^2H^3F.	34	4	1.523	1.178	1.186	Dumas et Peligot.
Ether méthylique	C^2H^3O. ou $C^4H^6O^2$	23 46	2 4	2.060	1.594	1.617	Dumas et Peligot.
Méthylamine	C^2H^5Az	31	4	1.388	1.074	1.08	Izarn.
Méthylphosphine	C^2H^5P.	48	4	2.150	1.663	»	»
Bortriméthyle	C^6H^9B. ou $(C^2H^3)^3B$.	56	4	2.508	1.940	1.91	Frankland.
Acétylène chloré	C^4HCl.	60.5	4	2.709	2.096	»	»
Ethylène chloré	C^4H^3Cl.	62.5	4	2.799	2.165	»	»
Ether chlorhydrique	C^4H^5Cl.	64.5	4	2.889	2.234	2.219	Thenard.
Ethylamine	C^4H^7Az.	45	4	2.015	1.559	1.58	Izarn.
Allylène	C^6H^4.	40	4	1.792	1.385	»	»
Propylène	C^6H^6.	42	4	1.881	1.455	1.498	Berthelot et de Luca.
Hydrure de propylène	C^6H^8.	44	4	1.971	1.525	»	»
Diacétylène	C^8H^4.	52	4	2.330	1.802	»	»
Crotonylène	C^8H^6.	54	4	2.420	1.872	»	»
Butylène	C^8H^8.	56	4	2.508	1.940	1.99	Kolbe.
Ethyle et hydrure de butylène	C^8H^{10}.	58	4	2.596	2.010	2.05	Frankland.

II. BAROMÈTRE.

Hauteur à retrancher de la hauteur observée avec un baromètre gradué sur verre, pour la réduire à zéro. (*Correction additive pour les degrés négatifs*).

H : hauteur observée. α : hauteur à retrancher pour t degrés.

H =	700	705	710	715	720	725	730	735	740
$t = 1$	$\alpha =$ 0.120	0.121	0.121	0.122	0.123	0.124	0.125	0.126	0.127
2	0.240	0.241	0.243	0.245	0.246	0.248	0.250	0.252	0.258
3	0.359	0.362	0.364	0.367	0.370	0.372	0.375	0.377	0.380
4	0.479	0.483	0.486	0.489	0.493	0.496	0.500	0.503	0.506
5	0.599	0.603	0.607	0.612	0.616	0.620	0.625	0.629	0.633
6	0.719	0.724	0.729	0.734	0.739	0.744	0.749	0.755	0.760
7	0.838	0.844	0.850	0.856	0.862	0.868	0.874	0.880	0.886
8	0.958	0.965	0.972	0.979	0.986	0.992	0.999	1.006	1.013
9	1.078	1.086	1.093	1.101	1.109	1.116	1.124	1.132	1.140
10	1.198	1.206	1.215	1.223	1.232	1.240	1.249	1.258	1.266

H =	745	750	755	760	765	770	775	780
$t = 1$	$\alpha =$ 0.127	0.128	0.129	0.130	0.131	0.132	0.133	0.133
2	0.255	0.257	0.258	0.260	0.262	0.263	0.265	0.267
3	0.382	0.385	0.388	0.390	0.393	0.395	0.398	0.400
4	0.510	0.513	0.517	0.520	0.524	0.527	0.530	0.534
5	0.637	0.642	0.646	0.650	0.654	0.659	0.663	0.667
6	0.765	0.770	0.775	0.780	0.785	0.790	0.796	0.801
7	0.892	0.898	0.904	0.910	0.916	0.922	0.928	0.934
8	1.020	1.027	1.033	1.040	1.047	1.054	1.061	1.068
9	1.147	1.155	1.163	1.170	1.178	1.186	1.193	1.201
10	1.275	1.283	1.292	1.300	1.309	1.317	1.326	1.335

III. Hauteur à retrancher de la hauteur observée avec un baromètre gradué sur laiton, pour la réduire à zéro. (*Correction additive pour les degrés négatifs*).

H : hauteur observée. α : hauteur à retrancher pour t degrés.

H =	700	705	710	715	720	725	730	735	740
$t = 1$	$\alpha = 0.1130$	0.1138	0.1146	0.1154	0.1162	0.1170	0.1178	0.1186	0.1194
2	0.226	0.228	0.229	0.231	0.232	0.234	0.236	0.237	0.239
3	0.339	0.341	0.344	0.346	0.349	0.351	0.353	0.356	0.358
4	0.452	0.455	0.458	0.462	0.465	0.468	0.471	0.474	0.478
5	0.565	0.569	0.573	0.577	0.581	0.585	0.589	0.593	0.597
6	0.678	0.683	0.688	0.692	0.697	0.702	0.707	0.712	0.716
7	0.791	0.797	0.802	0.808	0.813	0.819	0.825	0.830	0.836
8	0.904	0.910	0.917	8.923	0.930	0.936	0.942	0.949	0.955
9	1.017	1.024	1.031	1.039	1.046	1.053	1.060	1.067	1.075

H =	745	750	755	760	765	770	775	780
$t = 1$	$\alpha = 0.1202$	0.1210	0.1218	0.1227	0.1235	0.1243	0.1251	0.1259
2	0.240	0.242	0.244	0.245	0.247	0.249	0.250	0.252
3	0.361	0.363	0.365	0.368	0.370	0.373	0.375	0.378
4	0.481	0.484	0.487	0.491	0.494	0.497	0.500	0.504
5	0.601	0.605	0.609	0.613	0.617	0.621	0.625	0.629
6	0.721	0.726	0.731	0.736	0.741	0.746	0.751	0.755
7	0.841	0.847	0.853	0.859	0.864	0.870	0.876	0.881
8	0.962	0.968	0.974	0.982	0.988	0.994	1.001	1.007
9	1.082	1.089	1.096	1.104	1.111	1.119	1.126	1.133

USAGE DE CES TABLES.

Soit H = 759 et $t = + 23°$.

L'instrument étant gradué sur verre, on prend dans la colonne 760 de la première table :

Pour 20° : α = 2.600
Pour 3° : α = 0.390

Somme...... 2.990

La hauteur réduite est donc : 759 — 2.990 soit 756.01.

IV. TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ, A LA PRESSION BAROMÉTRIQUE DE 760mm, D'APRÈS LUNGE

Pour les corrections barométriques, voyez tableaux II et III.

	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
1	0,934	0,937	0,940	0,942	0,945	0,947	0,950	0,953	0,955	0,958	0,961	0,963	0,966	0,968	0,971
2	1,868	1,874	1,879	1,884	1,890	1.895	1,900	1,905	1,911	1,916	1,921	1,926	1,932	1,937	1,942
3	2,803	2,810	2,818	2,826	2,834	2,842	2,850	2,858	2,866	2,874	2,882	2,889	2,898	2,905	2,913
4	3,738	3,747	3,758	3,768	3,779	3,789	3,800	3,810	3,821	3,832	3,842	3,852	3,864	3,874	3,884
5	4,672	4,685	4,697	4,711	4,724	4,736	4,750	4,763	4,777	4,790	4,803	4,816	4,830	4,842	4,855
6	5,607	5,621	5,637	5,653	5,669	5,684	5,700	5,716	5,732	5,747	5,763	5,779	5,796	5,810	5,826
7	6,540	6,558	6,577	6,595	6,614	6,631	6,650	6,668	6,687	6,705	6,724	6,742	6,762	6,779	6,797
8	7,474	7,494	7,516	7,537	7,558	7,578	7,600	7,621	7,642	7,663	7,684	7,705	7,728	7,747	7,768
9	8,409	8,431	8,456	8,479	8,503	8,526	8,550	8,573	8,598	8,621	8,645	8,668	8,693	8,716	8,739
10	9,34	9,37	9,40	9,42	9,45	9,47	9,50	9,53	9,55	9,58	9,61	9,63	9,66	9,68	9,71
11	10,28	10,31	10,34	10,36	10,39	10,42	10,45	10,48	10,51	10,54	10,57	10,59	10.62	10,65	10,68
12	11,21	11,24	11,27	11,30	11,34	11,37	11,40	11,43	11,46	11,50	11,53	11,56	11,59	11,62	11,65
13	12,14	12,18	12,21	12,24	12,28	12,31	12,35	12,38	12,41	12,45	12,49	12.52	12,55	12,59	12,62
14	13,08	13,12	13,16	13,19	13,23	13,26	13,30	13,34	13,37	13,41	13,45	13,48	13,52	13,56	13,59
15	14,02	14,06	14,10	14,13	14,17	14,21	14,25	14,29	14,33	14,37	14,41	14,44	14,48	14,52	14,56
16	14,95	14.99	15.03	15,07	15,11	15,15	15,20	15,24	15,28	15,33	15,37	15,41	15,45	15,49	15,53
17	15.88	15,93	15,98	16,02	16,06	16,10	16,15	16,19	16,23	16,28	16,33	16,37	16,41	16,46	16,50
18	16,82	16.87	16.92	16,96	17,01	17,05	17,10	17,15	17,19	17,24	17,29	17,33	17,38	17,43	17,47
19	17,76	17,81	17,86	17,90	17,95	18,00	18,05	18,10	18,15	18,21	18,25	18,29	18,35	18,40	18,45
20	18,68	18,74	18,79	18,84	18,90	18,95	19,00	19,05	19,11	19,16	19,21	19,26	19,32	19,37	19,42
21	19,62	19,68	19,73	19,78	19,84	19,90	19,95	20,00	20,06	20,12	20,17	20,22	20,28	20,34	20.39
22	20,55	20,61	20,67	20,72	20,78	20,84	20,90	20,96	21,01	21,07	21,13	21,19	21,25	21,31	21,36
23	21,49	21,55	21,61	21,66	21,73	21,79	21,85	21,91	21,97	22,03	22,09	22,15	22.21	22,27	22.33
24	22.43	22.49	22,55	22,61	22,68	22,74	22,80	22.86	22,92	22,99	23,05	23,11	23,18	23,24	23.30
25	23,35	23,42	23,49	23.55	23,62	23,69	23,75	23,81	23,88	23,95	24,01	24,07	24,14	24,21	24.27
26	24,29	24,36	24.43	24,50	24.57	24.64	24,70	24,77	24,83	24,90	24,97	25,04	25,11	25,18	25.24
27	25,23	25,30	25,37	25,44	25.51	25.58	25,65	25,72	25.79	25,86	25,93	26,00	26,07	26,14	26.21
28	26,16	26,23	26,20	26,37	26.45	26.53	26.60	26,67	26,74	26,82	26,89	26,96	27,04	27,12	27,18
29	27,10	27,17	27,14	27,31	27.40	27,48	27,55	27,62	27,70	27,78	27,85	27,92	28,00	28,08	28,15
30	28,03	28,10	28,18	28,26	28,34	28,42	28,50	28,58	28,66	28,74	28,82	28,89	28,97	29,05	29,13
31	28,97	29.04	29,12	29,20	29,29	29,37	29,45	29.53	29,62	29,70	29,78	29,86	29,94	30,02	30,10
32	29,90	29,98	30,06	30,14	30,23	30,32	30,40	30,48	30,57	30,66	30,74	30,82	30,91	30,99	31,07
33	30,83	30,91	31,00	31.08	31,17	31,26	31,35	31,43	31,52	31.61	31,70	31,78	31.87	31,96	32,04
34	31,77	31,85	31,94	32,03	32,12	32,21	32.30	32,39	32,48	32,57	32,66	32,75	32,84	32,93	33,01
35	32.71	32,79	32,88	32,97	33,07	33,16	33,25	33,34	33,44	33,53	33,62	33,71	33,80	33,89	33.98
36	33,64	33,73	33,82	33,91	34,01	34,10	34,20	34,29	34,39	34,49	34,58	34,67	34,77	34,86	34,95
37	34,57	34,66	34,76	34,86	34,96	35,05	35,15	35,25	35,35	35,45	35,54	35,63	35,73	35,83	35,92
38	35,50	35,60	35,70	35,80	35,90	36,00	36,10	36,20	36,30	36,40	36,50	36,60	36,70	36,80	36,90
39	36,44	36,54	36,64	36,74	36,85	36,95	37,05	37,15	37,26	37,37	37,47	37,57	37,67	37,77	37,87
40	37,38	37,48	37,58	37,68	37,79	37,89	38,00	38,10	38,21	38,32	38,42	38,52	38,64	38,74	38,84
41	38,31	38,41	38,52	38,62	38,74	38,84	38,95	39,05	39,17	39,28	39,38	39,48	39,60	39,71	39,81
42	39,23	39,35	39,46	39,57	39,69	39,79	39,90	40,01	40,12	40,23	40,34	40,44	40,56	40,68	40,78
43	40,18	40,29	40,40	40,51	40,62	40,73	40,85	40,96	41,08	41,19	41,30	41,41	41,53	41,64	41,75
44	41,11	41,22	41,34	41,44	41,56	41,68	41,80	41,91	42,03	42,16	42,27	42,38	42,50	42,62	42,73
45	42,05	42,16	42,28	42.39	42,52	42,63	42,75	42,87	42,99	43,11	43,22	43,34	43,46	43,58	43,69
46	42,98	43,10	43,22	43,34	43,46	43,58	43,70	43,82	43,94	44 06	44,18	44,30	44,42	44,54	44,66
47	43,91	44,03	44,15	44,27	44,40	44,52	44,65	44,77	44,90	45,03	45,15	45,26	45,39	45,52	45,64
48	44,84	44,96	45,09	45,22	45,35	45,47	45,60	45,72	45,85	45,98	46,10	46,23	46,36	46,49	46,61
49	45,78	45.91	46,04	46,17	46,30	46,42	46,55	46,67	46,80	46,94	47,06	47,19	47,32	47,44	47,57
50	46,72	46,85	46,97	47,11	47,24	47,36	47,50	47,63	47,77	47,90	48,03	48,16	48,30	48,42	48,55

740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
0,974	0,976	0,979	0,982	0,984	0,987	0,989	0,992	0,995	0,997	1	1,003	1,005	1,008	1,011	1,013	1
1,947	1,953	1,958	1,963	1,968	1,974	1,979	1,984	1,989	1,995	2	2,005	2,011	2,016	2,021	2,026	2
2,921	2,929	2,937	2,945	2,953	2,960	2,968	2,976	2,984	2,992	3	3,007	3,016	3,024	3,032	3,039	3
3,895	3,905	3,916	3,926	3,937	3,947	3,958	3,968	3,979	3,990	4	4,010	4,021	4,032	4,042	4,052	4
4,868	4,882	4,895	4,908	4,921	4,934	4,947	4,960	4,974	4,987	5	5,013	5,026	5,040	5,053	5,066	5
5,842	5,858	5,874	5,890	5,905	5,921	5,937	5,952	5,968	5,984	6	6,016	6,032	6,047	6,063	6,079	6
6,816	6,834	6,853	6,871	6,889	6,908	6,926	6,944	6,963	6,982	7	7,018	7,037	7,055	7,074	7,092	7
7,790	7,810	7,832	7,853	7,874	7,894	7,916	7,936	7,958	7,979	8	8,021	8,042	8,063	8,084	8,106	8
8,763	8,787	8,811	8,834	8,858	8,881	8,905	8,929	8,952	8,977	9	9,023	9,048	9,071	9,095	9,119	9
9,74	9,76	9,79	9,82	9,84	9,87	9,89	9,92	9,95	9,97	10	10,03	10,05	10,08	10,11	10,13	10
10,71	10,74	10,77	10,80	10,82	10,85	10,88	10,91	10,94	10,97	11	11,03	11,06	11,09	11,12	11,14	11
11,68	11,71	11,75	11,78	11,81	11,84	11,87	11,90	11,94	11,97	12	12,04	12,07	12,10	12,13	12,16	12
12,66	12,69	12,73	12,76	12,79	12,83	12,86	12,89	12,93	12,96	13	13,04	13,07	13,10	13,14	13,17	13
13,63	13,66	13,70	13,74	13,78	13,82	13,85	13,88	13,92	13,96	14	14,04	14,07	14,11	14,15	14,17	14
14,60	14,64	14,69	14,73	14,77	14,81	14,84	14,87	14,92	14,96	15	15,04	15,08	15,12	15,16	15,19	15
15,58	15,62	15,67	15,71	15,75	15,79	15,83	15,87	15,91	15,95	16	16,05	16,09	16,13	16,17	16,21	16
16,55	16,60	16,65	16,69	16,73	16,78	16,82	16,86	16,91	16,95	17	17,05	17,09	17,14	17,18	17,22	17
17,52	17.57	17,62	17,67	17,72	17,77	17,81	17,85	17,90	17,95	18	18,05	18,10	18,15	18,19	18,23	18
18,50	18.55	18,60	18,65	18,70	18,75	18,80	18,85	18,90	18,95	19	19,05	19,10	19,15	19,20	19,25	19
19,47	19,53	19,58	19,63	19,68	19,74	19,79	19,84	19,89	19,95	20	20,05	20,11	20,16.	20,21	20,26	20
20,44	20,50	20,56	20,61	20,66	20,72	20,77	20,83	20,89	20,94	21	21,05	21,11	21,17	21,22	21,27	21
21,42	21,48	21,54	21,59	21,65	21,71	21,76	21,82	21,88	21,94	22	22,06	22,12	22,18	22,23	22,28	22
22,39	22,45	22,51	22,57	22,64	22,70	22,75	22,81	22,88	22,94	23	23,06	23,12	23,18	23,24	23,30	23
23,36	23,43	23,50	23,56	23,63	23,69	23,74	23,80	23,87	23,93	24	24,06	24,13	24,19	24,25	24,31	24
24,34	24,41	24.48	24,54	24,61	24,67	24,73	24,80	24,87	24,93	25	25,06	25,13	25,20	25,26	25,32	25
25,31	25,38	25,45	25,52	25,59	25,66	25,72	25,79	25,86	25,93	26	26,06	26,14	26,21	26,27	26,34	26
26,28	26,36	26,43	26,50	26,58	26,65	26,71	26,78	26,86	26,93	27	27,07	27,15	27,22	27,28	27,35	27
27,26	27,33	27,41	27,48	27,56	27,63	27,70	27,77	27,85	27,92	28	28,07	28,15	28,23	28,29	28,36	28
28,23	28.31	28,39	28,47	28,55	28,62	28,69	28,76	28,84	28,92	29	29,07	29,16	29,24	29,30	29,37	29
29,21	29,29	29,37	29,45	29,53	29,60	29,68	29,76	29,84	29,92	30	30,07	30,16	30,24	30,32	30,39	30
30,18	30,26	30,35	30,43	30,51	30,59	30,67	30,75	30,84	30,92	31	31,08	31,17	31,25	31,33	31,41	31
31,15	31,24	31,33	31,41	31,50	31,58	31,66	31,74	31,83	31,92	32	32,08	32,17	32,26	32,34	32,42	32
32,13	32,21	32,30	32,39	32,48	32,56	32,65	32,73	32,82	32,91	33	33,08	33,18	33,27	33,35	33,43	33
33,10	33,19	33,28	33,37	33,46	33,55	33,64	33,73	33,82	33,91	34	34,09	34,18	34,28	34,36	34,45	34
34,07	34,17	34,27	34,36	34,45	34,54	34,63	34,72	34,82	34,91	35	35,09	35,19	35,28	35,37	35,46	35
35,05	35,15	35,25	35,34	35,43	35,52	35,62	35,71	35,81	35,91	36	36,09	36,19	36,29	36,38	36,47	36
36,02	36,12	36,22	36,32	36,42	36,51	36,61	36,71	36,81	36,90	37	37,09	37,20	37,30	37,39	37.49	37
37,00	37,10	37,20	37,30	37,40	37,50	37,60	37,70	37,80	37,90	38	38,10	38,20	38,30	38,40	38,50	38
37,97	38,07	38,18	38,28	38,39	38,49	38,59	38,69	38,80	38.90	39	39,10	39,21	39,31	39,41	39,51	39
38,95	39,05	39,16	39,26	39,37	39,47	39,58	39,68	39,79	39,90	40	40,10	40,21	40,32	40,42	40,52	40
39,92	40,02	40,14	40,24	40,36	40,46	40,56	40,67	40,79	40,89	41	41,11	41,22	41,33	41,43	41,54	41
40,89	41,00	41,12	41,22	41,34	41,44	41,55	41,66	41,78	41,89	42	42,11	42,22	42,34	42,44	42,55	42
41,86	41,97	42,10	42,20	42,32	42,43	42,54	42,66	42,78	42,89	43	43,11	43,23	43,35	43,45	43,56	43
42,84	42,95	43,07	43,18	43,30	43,42	43,53	43,65	43,77	43,89	44	44,12	44,23	44,35	44,46	44,58	44
43,81	43,93	44,06	44,17	44,29	44,40	44,52	44,64	44,76	44,88	45	45,12	45,24	45,36	45,47	45,59	45
44,78	44,90	45,03	45,15	45,27	45,39	45,51	45,63	45,76	45,88	46	46,12	46,24	46,36	46,48	46,60	46
45,76	45,88	46,01	46,13	46,26	46,38	46,50	46,63	46,76	46,88	47	47,12	47,25	47,38	47,49	47,61	47
46,73	46,85	46,99	47,12	47,24	47,36	47,49	47,62	47,75	47,87	48	48,13	48,25	48,38	48,51	48,63	48
47,70	47,83	47,97	48,10	48,23	48,35	48,48	48,61	48,74	48,87	49	49,13	49,26	49,40	49,52	49,64	49
48,68	48,82	48,95	49,08	49,21	49,34	49,47	49,60	49,74	49,87	50	50,13	50,26	50,40	50,53	50,66	50

IV (*suite*). TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ, A LA PRESSION BAROMÉTRIQUE DE 760mm, D'APRÈS LUNGE

Pour les corrections barométriques, voyez tableaux II et III.

	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
51	47,65	47,79	47,92	48,05	48,18	48,31	48,45	48,59	48,73	48,86	48,99	49,12	49,26	49,39	49,52
52	48,58	48,72	48,85	48,99	49,13	49,26	49,40	49,54	49,68	49,82	49,96	50,08	50,22	50,36	50,49
53	49,52	49,66	49,79	49,93	50,07	50,21	50,35	50,48	50,64	50,78	50,91	51,05	51,19	51,33	51,46
54	50,45	50,59	50,73	50,87	51,01	51,15	51,30	51,44	51,59	51,73	51,87	52,01	52,16	52,30	52,44
55	51,38	51,53	51,67	51,82	51,96	52.10	52,25	52,39	52,54	52,69	52,83	52,98	53,13	53,27	53,41
56	52,32	52,47	52,61	52,76	52,91	53,05	53,20	53,35	53,50	53,65	53,79	53,94	54,09	54,23	54,37
57	53,25	53,41	53,55	53,70	53,85	54,00	54,15	54,30	54,45	54,60	54,75	54,90	55,05	55,20	55.35
58	54.19	54,34	54,49	54,64	54,79	54,94	55,10	55,25	55,41	55,56	55,71	55,86	56,02	56,17	56,32
59	55,13	55,28	55,43	55,59	55,74	55,89	56,05	56,21	56,37	56,52	56,67	56,83	56,99	57,14	57.29
60	56,07	56,22	56,37	56,53	56,69	56,84	57,00	57,16	57,32	57,47	57,63	57,79	57,95	58,10	58,26
61	57,00	57,15	57,31	57,47	57,63	57,79	57,95	58,11	58,27	58,43	58,59	58,75	58,91	59,07	59,23
62	57,93	58,09	58,25	58,41	58,58	58,74	58,90	59,06	59,23	59,39	59,55	59,72	59,88	60,04	60,20
63	58,87	59,03	59,19	59,35	59,52	59,68	59,85	60,01	60,18	60,35	60,51	60,68	60,85	61,01	61,17
64	59,80	59,96	60,13	60,30	60,47	60,63	60,80	60,97	61,14	61,30	61,47	61,64	61,81	61,98	62,15
65	60,74	60,90	61,07	61,24	61,41	61,58	61,75	61,92	62,09	62,26	62,43	62,60	62,77	62,94	63,11
66	61,67	61,84	62,01	62,18	62,35	62,52	62,70	62,87	63,05	63,22	63,39	63,57	63,74	63,91	64,08
67	62,60	62,77	62,95	63,12	63,30	63,47	63,65	63,82	64,00	64,18	64,35	64,53	64,71	64,88	65,05
68	63,54	63,71	63,89	64,06	64,24	64,42	64,60	64,78	64,96	65,13	65,31	65,50	65,68	65,85	66,02
69	64,47	64,65	64,83	65,01	65,19	65,37	65,55	65,73	65,91	66,09	66,27	66,45	66,64	66,82	67,00
70	65,40	65,58	65,77	65,95	66,14	66,32	66,50	66,68	66,87	67,05	67,24	67,42	67,61	67,79	67,97
71	66,34	66,52	66,71	66,89	67,08	67,26	67,45	67,63	67,82	68,01	68,20	68,39	68,58	68,76	68,94
72	67,27	67,46	67,65	67,83	68,02	68,21	68,40	68,59	68,78	68,97	69,16	69,35	69,54	69,73	69,92
73	68,20	68,39	68,58	68,77	68,97	69,16	69,35	69,54	69,73	69,92	70,12	70,31	70,51	70,69	70,88
74	69,14	69,33	69,53	69,72	69,92	70,11	70,30	70,49	70,69	70,88	71,08	71,28	71.48	71,66	71,85
75	70,07	70,27	70,47	70,66	70,86	71,05	71,25	71,44	71,64	71,84	72,04	72,24	72,44	72,63	72,82
76	71,01	71,21	71,41	71,60	71,80	72,00	72,20	72,40	72,60	72,80	73,00	73,20	73,40	73,60	73,80
77	71,94	72,14	72,34	72,54	72,75	72,95	73,15	73,35	73,55	73,75	73,96	74,17	74,37	74,57	74,77
78	72,87	73,07	73,28	73,48	73,69	73,89	74,10	74,30	74,51	74,71	74,92	75,12	75,33	75,53	75,74
79	73,80	74,01	74,22	74,42	74,63	74,84	75,05	75,25	75,46	75,67	75,88	76,09	76,30	76,50	76,71
80	74,74	74,94	75,16	75,37	75.58	75,78	76,00	76,21	76,42	76,63	76,84	77,05	77,27	77,47	77,68
81	75,67	75.88	76,10	76,31	76,53	76,74	76,95	77,16	77,37	77,58	77,80	78,02	78,23	78,44	78,65
82	76,60	76,82	77,04	77,25	77,47	77,68	77,90	78,11	78,33	78,54	78,76	78,98	79,20	79,41	79,62
83	77,54	77,76	77,98	78,19	78,41	78,63	78,85	79,07	79,28	79,50	79,72	79,94	80,16	80,38	80,60
84	78,47	78,69	78,91	79,13	79,35	79,57	79,80	80,02	80,24	80,46	80,68	80,90	81,12	81,34	81,56
85	79,41	79,63	79,86	80,08	80,31	80,53	80,75	80,97	81,19	81,41	81,64	81,87	82,10	82,31	82,53
86	80,34	80,57	80,80	81,02	81,25	81,47	81,70	81,92	82,15	82,37	82,60	82,83	83,06	83,28	83,50
87	81,28	81,50	81,74	81,96	82,19	82,42	82,65	82,87	83,10	83,33	83,56	83,79	84,02	84,25	84,48
88	82,21	82,44	82,68	82,90	83,13	83,36	83,60	83,83	84,06	84,29	84,52	84,76	85,00	85,22	85,45
89	83,15	83,38	83,62	83,85	84,08	84,31	84,55	84,78	85,02	85,25	85,48	85,72	85,96	86,19	86,42
90	84,09	84,31	84,56	84,79	85,03	85,26	85,50	85,73	85,98	86,21	86,45	86,68	86,93	87,16	87,39
91	85,02	85,25	85,50	85,73	85,98	86,21	86,45	86,69	86,93	87,17	87,41	87,65	87,89	88,12	88,36
92	85,95	86,19	86,44	86,68	86,92	87,16	87,40	87,64	87,89	88,13	88,37	88,61	88,86	89,09	89,33
93	86,89	87,12	87,38	87,62	87,87	88,11	88,35	88,59	88,84	89,08	89,33	89,57	89,82	90,06	90,30
94	87,82	88,06	88,32	88,56	88,81	89,05	89,30	89,54	89,80	90,04	90,29	90.54	90,79	91,03	91,27
95	88,76	89,01	89,26	89,50	89,75	90,00	90,25	90,50	90,75	91,00	91,25	91,50	91,75	92,00	92,25
96	89,69	89,94	90,20	90,45	90,70	90,95	91,20	91,45	91,70	91,95	92,21	92,46	92,72	92,97	93,22
97	90,62	90,87	91,13	91,38	91,64	91,89	92,15	92,40	92,66	92,91	93,17	93,43	93,68	93,93	94,19
98	91,56	91,82	92,07	92,33	92,59	92,84	93,10	93,35	93,62	93,87	94,13	94,39	94,65	94,90	95,16
99	92,49	92,75	93,01	93.26	93,53	93,79	94,05	94,31	94,57	94,83	95,09	95,35	95,61	95,87	96,13
100	93,42	93,68	93,95	94,21	94,47	94,74	95,00	95,26	95,53	95,79	96,05	96,32	96,58	96,84	97,11

740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
49,65	49,79	49,93	50,06	50,19	50,33	50,46	50,60	50,74	50,87	51	51,14	51,27	51,41	51,54	51,67	51
50,63	50,77	50,91	51,04	51,18	51,32	51,45	51,59	51,73	51,87	52	52,14	52,28	52,42	52,55	52,68	52
51,60	51,75	51,89	52,02	52,16	52,30	52,44	52,58	52,73	52,87	53	53,14	53,28	53,42	53,56	53,70	53
52,58	52,72	52,87	53,01	53,15	53,29	53,43	53,57	53,72	53,86	54	54,14	54,28	54,43	54,57	54,72	54
53,55	53,70	53,85	53,99	54,14	54,28	54,42	54,56	54,71	54,86	55	55,15	55,29	55,44	55,58	55,73	55
54,52	54,68	54,83	54,97	55,11	55,26	55,41	55,56	55,71	55,86	56	56,15	56,29	56,45	56,59	56.74	56
55,50	55,65	55,80	55,95	56,10	56,25	56,40	56,55	56,70	56,85	57	57,15	57,30	57,45	57,60	57,76	57
56,47	56,63	56,78	56,93	57,08	57,24	57,39	57,54	57,69	57,85	58	58,15	58,30	58,46	58,61	58,77	58
57,44	57,60	57,76	57,92	58,07	58,22	58,38	58,53	58,69	58,85	59	59,16	59,31	59,47	59,62	59,78	59
58,42	58,58	58,74	58,90	59,05	59,21	59,37	59,52	59,68	59,84	60	60,16	60,32	60,47	60,63	60,79	60
59,39	59,56	59,72	59,88	60,04	60,20	60,36	60,52	60,68	60,84	61	61,16	61,32	61,48	61,64	61,81	61
60,36	60,53	60,70	60,86	61,02	61,19	61,35	61,51	61,67	61,84	62	62,16	62,33	62,49	62,65	62,82	62
61,34	61,51	61,68	61,84	62,00	62,17	62,34	62,50	62,67	62,83	63	63,17	63,33	63,50	63,67	63,84	63
62,32	62,49	62,66	62,82	62,99	63,16	63,33	63,49	63,66	63,83	64	64,17	64,34	64,51	64,68	64,85	64
63,28	63,46	63,64	63,81	63,98	64,15	64,32	64,49	64,66	64,83	65	65,17	65,34	65,51	65,69	65,86	65
64,26	64,44	64,62	64,79	64,96	65,13	65,31	65,48	65,65	65,82	66	66,17	66,35	66,52	66,70	66,88	66
65,23	65,41	65,59	65,77	65,94	66,12	66,30	66,47	66,64	66,82	67	67,18	67,35	67,53	67,71	67,89	67
66,20	66,38	66,56	66,74	66,92	67,10	67,29	67,46	67,64	67,82	68	68,18	68,36	68,54	68,72	68,90	68
67,18	67,37	67,55	67,73	67,91	68,09	68,28	68,45	68,63	68,82	69	69,18	69,36	69,54	69,73	69,91	69
68,16	68,34	68,53	68,71	68,89	69,08	69,26	69,44	69,63	69,82	70	70,18	70,37	70,55	70,74	70,92	70
69,13	69,32	69,51	69,69	69,88	70,07	70,25	70,43	70,62	70,81	71	71,19	71,37	71,56	71,75	71,94	71
70,11	70,30	70,49	70,68	70,86	71,05	71,24	71,43	71,62	71,81	72	72,19	72,38	72,57	72,76	72,95	72
71,08	71,27	71,47	71,66	71,85	72,04	72,23	72,42	72,61	72,81	73	73,19	73,38	73,57	73,77	73,97	73
72,05	72,25	72,45	72,64	72,83	73,03	73,22	73,41	73,61	73,80	74	74,19	74,39	74.58	74,78	74,98	74
73,02	73,22	73,42	73,62	73,82	74,01	74,21	74,40	74,60	74,80	75	75,20	75,39	75,59	75,79	75,99	75
74,00	74,20	74,40	74,60	74,80	75,00	75,20	75,40	75,60	75,80	76	76,20	76,40	76,60	76,80	77,01	76
74,97	75,18	75,39	75,59	75,79	75,99	76,19	76,39	76,59	76,79	77	77,20	77,40	77,60	77,81	78,02	77
75,95	76,16	76,37	76,57	76,77	76,97	77,18	77,38	77,58	77,79	78	78,20	78,41	78,61	78,82	79,03	78
76,92	77,13	77,34	77,55	77,75	77,96	78,17	78,37	78,58	78,79	79	79,21	79,41	79,62	79,83	80,04	79
77,90	78,10	78,32	78,53	78,74	78,94	79,16	79,36	79,58	79,79	80	80,21	80,42	80,63	80,84	81,06	80
78,87	79,08	79,30	79,51	79,72	79,93	80,15	80,35	80,57	80,79	81	81,21	81,42	81,64	81,85	82,07	81
79,84	80,06	80,28	80,50	80,71	80,92	81,14	81,35	81,56	81,78	82	82,21	82,43	82,65	82,87	83,09	82
80,82	81,04	81,26	81,48	81,69	81,91	82,13	82,34	82,56	82,78	83	83,22	83,44	83,66	83,88	84,10	83
81,79	82,01	82,24	82,46	82,68	82,90	83,12	83,34	83,56	83,78	84	84,22	84,44	84,66	84,89	85,11	84
82,76	82,99	83,22	83,44	83,66	83,88	84,11	84,33	84,55	84,78	85	85,22	85,45	85,67	85,90	86,13	85
83,73	83,97	84,20	84,42	84,64	84,87	85,10	85,32	85,55	85,78	86	86,22	86,46	86,67	86,91	87,14	86
84,71	84,94	85,17	85,40	85,62	85,85	86,08	86,31	86,54	86,77	87	87,23	87,46	87,68	87,92	88,15	87
85,68	85,92	86,15	86,38	86,61	86,84	87,07	87,30	87,54	87,77	88	88,23	88,47	88,69	88,93	89,17	88
86,66	86,89	87,13	87,36	87,59	87,82	88,06	88,29	88,53	88,77	89	89,23	89,47	89,70	89,94	90,18	89
87,63	87,87	88,11	88,34	88,58	88,81	89,05	89,29	89,52	89,77	90	90,23	90,48	90,71	90,95	91,19	90
88,61	88,85	89,09	89,33	89,56	89,80	90,04	90,28	90,52	90,76	91	91,24	91,48	91,72	91,96	92,21	91
89,58	89,82	90,07	90,31	90,55	90,79	91,03	91,27	91,51	91,76	92	92,24	92,49	92,73	92,97	93,22	92
90,55	90,80	91,05	91,29	91,53	91,77	92,02	92,26	92,51	92,76	93	93,24	93,49	93,74	93,98	94,23	93
91,53	91,78	92,03	92,27	92,51	92,76	93,01	93,26	93,50	93,75	94	94,24	94,49	94,74	94,99	95,24	94
92,50	92,75	93,00	93,25	93,50	93,74	94,00	94,25	94,50	94,75	95	95,25	95,50	95,75	96,00	96,26	95
93,47	93,73	93,98	94,23	94,48	94,73	94,98	95,24	95,49	95,75	96	96,25	96,51	96,76	97,01	97,27	96
94,45	94,71	94,96	95,22	95,47	95,72	95,97	96,23	96,49	96,75	97	97,25	97,51	97,77	98,02	98,29	97
95,42	95,68	95,94	96,20	96,45	96,70	96,96	97,22	97,48	97,74	98	98,25	98,52	98,77	99,03	99,30	98
96,39	96,66	96,92	97,18	97,43	97,69	97,95	98,21	98,48	98,74	99	99,26	99,52	99,78	100,04	100,31	99
97,37	97,63	97,89	98,16	98,42	98,68	98,95	99,21	99,47	99,74	100	100,26	100,53	100,79	101,05	101,32	100

V. TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ A LA TEMPÉRATURE DE 0° D'APRÈS LUNGE.

	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
1	1,000	0,996	0,993	0,989	0,986	0,982	0,978	0,975	0,972	0,968	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951
2		1,993	1,985	1,978	1,971	1,964	1,957	1,950	1,943	1,936	1,929	1,923	1,916	1,909	1,903
3		2,989	2,978	2,967	2.957	2,946	2,936	2,925	2,915	2,904	2,894	2,884	2,874	2,864	2,854
4		3,985	3,971	3,956	3,942	3,928	3,914	3,900	3,886	3,872	3,859	3,845	3,832	3,818	3,805
5		4,982	4,964	4,946	4,928	4,910	4,893	4,875	4,858	4,841	4,824	4,807	4,790	4,773	4,757
6		5,978	5,956	5,935	5,913	5,892	5,871	5,850	5,830	5,809	5,788	5,768	5,747	5,728	5,708
7		6,974	6,949	6,924	6,899	6.874	6,850	6,825	6,801	6,777	6,753	6,729	6,705	6,682	6,659
8		7,970	7,942	7,913	7,885	7,856	7,828	7,800	7,773	7,745	7,718	7.690	7,663	7,637	7,610
9		8,967	8,934	8,902	8,870	8,838	8,807	8,775	8,744	8,713	8,682	8,652	8,621	8,591	8,562
10		9,963	9,927	9,891	9,856	9,820	9,785	9,750	9,716	9,681	9,647	9,613	9,579	9,546	9,513
11		10,96	10,92	10,88	10,84	10,80	10,76	10,73	10,69	10,65	10,61	10,57	10,53	10,50	10,46
12		11,96	11,91	11,87	11,83	11,78	11,74	11,70	11,66	11,62	11,57	11,53	11,49	11,45	11,42
13		12,95	12,91	12,86	12,81	12,76	12,72	12,68	12,63	12,59	12,54	12,49	12,45	12,41	12,36
14		13,95	13,90	13,85	13,80	13,75	13,70	13.65	13.60	13,55	13,50	13,45	13,41	13,36	13,31
15		14,95	14,89	14,84	14,78	14,73	14,68	14,63	14,57	14,52	14,47	14,42	14,37	14,32	14,27
16		15,94	15.88	15.83	15,77	15,71	15,66	15,60	15,55	15,49	15,43	15,38	15,32	15,27	15,22
17		16,94	16,87	16,82	16,75	16,69	16,64	16,58	16,52	16,46	16,40	16,34	16.28	16,23	16,17
18		17,93	17,87	17,81	17,74	17,67	17,61	17,55	17,49	17,43	17,36	17,30	17,24	17,18	17,12
19		18,93	18,86	18,79	18,72	18,65	18,59	18,53	18,46	18.39	18,33	18,26	18,20	18,14	18,07
20		19,93	19,85	19,78	19,71	19,64	19,57	19,50	19,43	19,36	19,29	19,23	19,16	19,09	19,03
21		20,93	20,84	20,77	20,69	20,62	20,55	20,48	20,40	20,33	20,26	20,19	20,12	20,04	19,98
22		21,92	21,84	21,76	21,68	21,60	21,53	21,45	21,37	21,30	21,22	21,15	21,08	21,00	20,93
23		22,92	22,83	22,75	22,66	22,58	22,51	22,43	22,35	22,26	22,18	22,11	22,03	21,95	21,88
24		23,92	23,82	23,74	23,65	23,56	23,48	23,40	23,32	23,23	23.15	23,07	22,99	22,91	22,83
25		24,91	24,81	24,73	24,64	24,55	24,46	24,38	24,29	24,20	24,11	24,03	23,95	23,86	23,78
26		25,91	25,81	25,72	25,62	25,53	25,44	25,35	25,26	25,17	25,08	25,00	24,91	24,81	24,73
27		26,90	26,80	26,71	26,61	26,52	26,42	26,33	26,23	26,13	26,04	25,96	25,87	25,77	25,69
28		27,90	27,79	27,69	27,59	27,50	27,40	27,30	27,20	27,10	27,01	26,92	26,82	26,72	26,64
29		28,90	28,78	28,68	28,58	28,48	28,38	28,28	28,17	28,07	27,97	27,88	27,78	27,68	27,59
30		29,89	29,78	29,67	29,57	29,46	29,36	29,25	29,15	29,04	28,94	28,84	28,74	28,64	28,54
31		30,89	30,77	30,66	30,55	30,44	30,34	30,23	30,12	30,01	29,91	29,80	29,70	29,59	29,49
32		31,88	31,76	31,65	31,54	31,42	31,32	31,20	31,09	30,98	30,87	30,76	30,66	30,55	30,44
33		32,88	32 76	32,64	32,52	32,40	32,30	32,18	32,06	31,94	31,84	31,72	31,61	31,50	31,39
34		33,88	33,75	33,63	33,51	33,38	33,27	33,15	33,03	32,91	32,80	32,68	32,57	32,46	32,34
35		34.87	34,74	34,62	34,50	34,37	34,25	34,13	34,01	33,88	33,77	33,65	33,53	33,41	33,30
36		35,87	35,74	35,61	35,48	35,35	35,23	35,10	34,98	34,85	34,73	34,61	34,49	34,37	34,25
37		36,87	36,73	36,60	36,47	36,33	36,21	36,08	35,95	35,82	35,70	35,57	35,45	35,32	35,20
38		37,86	37,72	37,59	37,45	37,32	37,19	37,05	36,92	36,79	36,66	36,53	36,40	36,28	36,15
39		38.86	38,71	38,58	38,44	38,30	38,16	38,03	37,89	37,75	37,62	37,49	37,36	37,23	37,10
40		39,85	39,71	39,56	39,42	39,28	39,14	39,00	38,86	38,72	38,59	38,45	38,32	38,18	38,05
41		40,85	40,70	40,55	40,41	40,26	40,12	39,98	39,83	39,69	39,55	39,41	39,28	39,14	39,00
42		41,85	41,69	41,54	41,39	41,24	41,10	40,95	40,80	40,66	40,52	40,37	40,24	40,09	39,95
43		42,84	42,68	42,53	42,38	42,22	42,08	41,93	41,78	41,62	41,48	41,33	41,19	41,05	40,90
44		43,84	43,68	43,52	43,37	43,20	43,05	42,90	42,75	42,59	42,45	42,30	42,15	42,00	41,86
45		44,84	44,67	44,51	44,35	44,19	44,03	43,88	43,72	43,56	43,41	43,26	43,11	42,95	42,81
46		45,83	45,66	45,50	45,34	45,17	45,01	44,85	44,69	44.53	44,38	44,22	44,07	43,91	43,76
47		46,83	46,65	46,48	46,32	46,15	45,99	45,83	45,66	45,50	45,34	45,18	45,03	44,86	44,71
48		47,83	47,65	47,48	47,31	47,13	46,97	46,80	46,63	46,47	46,31	46,14	45,98	45,82	45.66
49		48,82	48,64	48,47	48,29	48,12	47,95	47,78	47,60	47,44	47,27	47,10	46,94	46,77	46,61
50		49,82	49,64	49,46	49,28	49,10	48,93	48,75	48,58	48,41	48,24	48,07	47,90	47,73	47,57

15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	
0,948	0,945	0,941	0,938	0,935	0,932	0,929	0,926	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910	0,907	0,904	1
1,896	1,889	1,883	1,876	1,869	1,864	1,857	1,851	1,845	1,839	1,832	1,826	1,820	1,814	1,808	2
2,844	2,834	2,824	2,815	2,805	2,795	2,786	2,777	2,767	2,758	2,749	2,739	2,730	2,721	2,712	3
3,792	3,779	3,766	3,753	3,740	3,727	3,714	3,702	3,690	3,677	3,665	3,652	3,640	3,628	3,616	4
4,740	4,724	4,707	4,691	4,675	4,659	4,643	4,628	4,612	4,597	4,581	4,566	4,551	4,535	4,520	5
5,688	5,668	5,648	5,629	5,609	5,591	5,572	5,553	5,534	5,516	5,497	5,479	5,461	5,442	5,424	6
6,636	6,613	6,590	6.567	6,544	6,523	6,500	6,479	6,457	6,435	6,413	6,392	6,371	6,349	6,328	7
7,584	7,558	7,531	7,506	7,479	7,454	7,429	7,404	7.379	7,354	7,330	7,305	7,281	7,256	7,232	8
8,532	8,502	8,472	8,444	8,414	8,386	8,357	8,330	8,302	8,274	8,246	8,218	8,191	8,163	8,136	9
9,480	9,447	9,414	9,382	9,349	9.318	9,286	9,255	9,224	9,193	9,162	9,131	9,101	9,070	9,040	10
10,43	10,39	10,35	10,32	10,28	10,25	10,21	10,18	10,15	10,11	10,07	10,04	10,01	9,98	9,94	11
11,38	11,33	11,30	11,26	11,21	11,18	11,14	11,11	11,07	11,03	10,99	10,96	10,92	10,88	10,85	12
12,32	12,28	12,24	12,20	12,15	12,11	12.07	12,03	11,99	11,95	11,91	11,87	11,83	11,79	11,75	13
13,27	13,22	13,17	13,13	13,08	13,04	13,00	12,96	12,91	12,87	12,83	12,78	12,74	12,70	12,66	14
14,22	14,17	14,12	14,07	14,02	13,97	13,93	13,88	13,84	13,79	13,74	13,70	13,65	13,61	13,56	15
15,17	15,11	15,06	15,01	14,96	14,91	14,86	14,81	14,76	14,71	14,66	14,61	14,56	14,51	14,46	16
16,12	16,06	16,00	15,95	15,89	15,84	15,79	15,73	15,68	15,63	15,58	15,52	15,47	15,42	15,37	17
17,06	17,00	16,94	16,89	16,82	16,76	16,71	16,66	16,60	16,55	16,49	16,44	16,38	16,33	16,27	18
18,01	17,95	17,89	17,83	17,76	17,70	17,64	17,58	17,53	17,47	17,41	17,35	17,29	17,23	17,18	19
18,96	18,89	18,83	18,76	18,69	18,64	18,57	18,51	18,45	18,39	18,32	18,26	18,20	18,14	18,08	20
19,91	19,84	19,77	19,70	19,62	19,57	19,50	19,43	19,37	19,31	19,24	19,17	19,11	19,05	18,98	21
20,86	20,78	20,71	20,64	20,56	20,50	20,43	20,36	20,29	20,23	20,15	20,09	20,02	19,95	19,89	22
21,80	21,73	21,65	21,58	21,50	21,43	21,36	21,29	21,21	21,15	21,07	21,00	20,93	20,86	20,79	23
22,75	22,67	22,59	22,51	22,43	22,37	22,28	22,21	22,14	22,07	21,99	21,91	21,84	21,77	21,70	24
23,70	23,61	23,54	23,45	23,37	23,30	23,21	23,14	23,06	22,99	22,90	22,83	22,75	22,68	22,60	25
24,65	24,56	24,48	24,39	24,30	24,23	24,14	24,06	23,98	23,91	23,82	23,74	23,66	23,58	23,50	26
25,60	25,50	25,42	25,33	25,23	25,16	25.07	24,99	24,90	24,83	24,73	24,65	24,57	24,49	24,41	27
26,54	26,45	26,36	26,27	26,17	26,09	26,00	25,91	25,82	25,74	25,65	25,57	25,48	25,40	25,31	28
27,49	27,39	27,30	27,20	27,10	27,02	26,93	26,84	26,75	26,67	26,57	26,48	26,39	26,30	26,22	29
28,44	28,34	28,24	28,15	28,05	27,95	27,86	27,77	27,67	27,58	27,49	27,39	27,30	27,21	27,12	30
29,39	29,28	29,18	29,09	28,99	28,87	28,79	28,70	28,59	28,50	28,41	28,30	28,21	28,12	28,02	31
30,34	30,23	30,12	30,03	29.92	29,81	29,72	29,62	29,51	29,42	29,32	29,22	29,12	29,02	28,93	32
31,28	31,17	31,06	30,97	30,86	30,74	30,65	30,55	30,44	30,34	30,24	30,13	30,03	29,93	29,83	33
32,23	32,12	32,01	31,90	31,79	31,68	31,57	31,47	31,36	31,26	31,16	31,04	30,94	30.84	30,74	34
33,18	33,06	32,95	32,84	32,73	32.61	32,50	32,40	32,28	32,18	32,07	31,96	31,85	31,75	31,64	35
34,13	34,01	33,89	33,78	33,66	33,54	33,43	33,32	33,20	33,10	32,99	32,87	32,76	32,65	32,54	36
35,08	34,95	34,83	34,72	34,59	34,47	34,36	34,25	34,12	34,02	33,90	33,78	33,67	33,56	33,45	37
36,02	35,90	35,77	35,66	35,53	35.40	35,29	35,17	35,05	34,93	34,82	34,70	34,58	34,47	34,35	38
36,97	36,84	36,71	36.59	36,46	36,34	36,22	36,10	35,97	35,85	35,74	35,61	35,49	35,37	35,26	39
37,92	37,79	37,66	37,53	37,40	37,27	37,14	37,02	36,90	36,77	36,65	36,52	36,40	36,28	36,16	40
38,87	38,73	38,60	38,47	38,34	38,20	38,07	37.95	37,82	37,69	37,57	37,43	37,31	37,19	37,06	41
39.82	39,68	39,54	39,41	39,27	39,13	39,00	38,87	38,74	38,61	38,48	38,35	38,22	38,09	37,97	42
40,76	40,62	40,48	40.35	40,21	40,07	39,93	39,80	39,66	39,53	39,40	39,26	39,13	39,00	38,87	43
41,71	41,57	41,43	41,28	41,14	41,00	40,85	40,72	40,59	40,45	40,32	40,17	40,04	39,91	39,78	44
42,66	42,51	42,37	42,22	42,08	41,93	41,78	41,65	41,51	41,37	41,23	41,09	40,95	40,82	40,68	45
43,61	43,46	43,31	43,16	43,01	42.86	42,71	42,57	42,43	42,29	42,15	42,00	41,86	41,72	41,58	46
44,56	44,40	44,25	44,10	43,94	43,79	43,64	43,50	43,35	43,21	43,06	42,91	42,77	42,63	42,49	47
45,50	45,35	45,19	45,04	44,88	44,72	44,57	44.42	44,27	44,12	43,98	43,83	43,68	43,54	43,39	48
46,45	46,29	46,13	45,97	45,81	45.65	45,50	45,35	45,19	45,04	44,89	44,74	44,59	44,44	44,30	49
47,40	47,24	47,07	46,91	46,75	46,59	46,43	46,28	46,12	45,97	45.81	45.66	45,51	45,35	45,20	50

1re colonne verticale : Volumes observés.
1re colonne horizontale : Températures.

Soit par exemple à réduire à zéro, le volume 213cc 5 observé à + 6°.
On a :

Pour 210cc	....	205. 5
« 3	....	2. 93
« 0. 5	....	0. 48
		208cc 91

V. TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ A LA TEMPÉRATURE DE 0° D'APRÈS LUNGE.

	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
51	50,82	50,63	50,45	50,26	50,08	49,91	49,73	49,55	49,38	49,21	49,03	48,86	48,69	48,52
52	51,81	51,62	51,44	51,25	51,06	50,89	50,70	50,52	50,35	50,17	49,99	49,82	49,64	49,47
53	52,81	52,62	52.43	52,24	52,05	51,87	51,68	51,49	51,31	51,13	50,95	50,77	50,59	50,42
54	53,81	53,61	53,42	53,22	53,03	52,84	52,65	52,46	52,28	52,10	51,91	51,73	51,55	51,37
55	54,80	54,60	54,41	54,21	54,01	53,82	53,63	53,44	53,25	53,06	52,87	52,69	52,50	52,33
56	55,80	55,60	55,40	55,19	54,99	54,80	54,60	54,41	54,22	54,03	53,84	53,65	53,46	53,28
57	56,80	56,59	56,39	56,18	55,97	55,78	55,58	55,38	55,19	54,99	54,80	54,61	54,41	54,23
58	57,79	57,58	57,37	57,16	56,95	56,76	56,55	56,35	56,15	55,96	55,76	55,56	55,37	55,18
59	58,79	58,57	58,37	58,15	57,93	57,74	57,53	57,32	57,12	56,92	56,72	56,52	56,32	56,13
60	59,78	59,56	59,35	59,13	58,92	58,71	58,50	58,30	58,09	57,88	57,68	57,47	57,28	57,08
61	60,78	60.56	60,34	60,12	59,90	59,69	59,48	59,27	59,06	58,85	58,64	58,43	58,23	58,03
62	61,78	61,55	61,33	61,10	60,88	60,67	60.45	60,24	60,03	59,81	59,60	59,39	59,19	58,98
63	62,77	62,54	62,32	62,09	61,86	61,65	61,43	61,21	60,99	60,77	60,56	60,35	60,14	59,93
64	63,77	63,53	63,31	63,07	62,84	62,63	62,40	62,18	61,96	61,74	61,53	61,31	61,10	60,88
65	64,76	64,53	64,30	64,06	63,83	63,61	63,38	63,15	62,93	62,70	62,49	62,26	62,05	61,84
66	65,76	65,52	65,29	65,04	64,81	64,58	64,35	64,13	63,89	63,67	63,45	63,22	63,01	62,79
67	66,75	66,51	66,27	66,03	65,79	65,56	65,33	65,10	64,86	64,63	64,41	64,18	63,96	63,74
68	67,75	67,50	67,26	67,02	66,77	66,54	66,30	66,07	65,83	65,60	65,37	65,13	64,92	64,69
69	68,75	68,50	68,25	68,01	67,75	67,52	67,28	67,04	66,80	66,56	66,33	66,09	65,87	65,64
70	69,74	69,49	69,24	68,99	68,74	68,50	68,25	68,01	67,77	67,53	67,29	67,05	66,82	66,59
71	70,74	70,48	70,23	69,98	69,72	69,48	69,23	68,98	68,74	68,49	68,25	68,01	67,77	67,54
72	71,74	71,48	71,22	70,96	70,70	70,46	70,20	69,95	69,71	69,46	69,21	68,97	68,73	68,49
73	72,73	72,47	72,21	71,95	71,69	71,44	71,18	70,93	70,67	70,42	70,17	69,92	69,68	69,44
74	73,73	73,46	73,20	72,93	72,66	72,41	72,15	71,90	71,64	71,39	71,14	70,88	70,64	70,40
75	74,72	74,45	74,19	73,92	73,65	73,39	73,13	72,87	72,61	72,35	72,10	71,84	71,59	71,35
76	75,72	75,45	75,18	74,90	74,63	74,37	74,10	73,84	73,58	73,32	73,06	72,80	72,55	72,30
77	76,72	76,44	76,17	75,89	75,61	75,35	75,08	74,81	74,55	74,28	74,02	73,76	73,51	73,25
78	77,71	77,43	77,15	76,87	76,59	76,33	76,05	75,78	75,51	75,25	74,98	74,71	74,46	74,20
79	78,71	78,42	78,14	77,86	77,58	77,31	77,03	76,75	76,48	76,21	75,94	75,67	75,41	75,15
80	79,70	79,42	79,13	78,85	78,56	78,28	78,00	77,73	77,45	77,18	76,90	76,63	76,37	76,10
81	80,70	80,41	80,12	79,83	79,54	79,26	78,98	78,70	78,42	78,14	77,86	77,59	77,32	77,05
82	81,69	81,40	81,11	80,82	80,52	80,24	79,95	79,67	79,39	79,11	78,82	78,55	78,28	78,00
83	82,69	82,39	82,10	81,81	81,51	81,22	80,93	80,64	80,36	80,07	79,78	79,50	79,23	78,95
84	83,69	83,39	83,09	82,79	82,49	82,20	81,90	81,61	81,32	81,04	80,75	80,46	80,19	79,91
85	84,68	84,38	84,08	83,78	83,47	83,17	82,88	82,58	82,29	82,00	81,71	81,42	81,14	80,86
86	85,68	85,37	85,07	84,76	84,45	84,15	83,85	83,55	83,26	82,97	82,67	82,38	82,10	81,81
87	86,68	86,37	86,06	85,75	85,43	85,13	84,83	84,53	84,23	83,93	83,63	83,33	83,05	82,76
88	87,67	87,36	87,05	86,73	86,42	86,11	85,80	85,50	85,20	84,90	84,59	84,29	84,01	83,71
89	88,67	88,35	88,04	87,72	87,40	87,09	86,78	86,47	86,16	85,86	85,56	85,25	84,96	84,66
90	89,67	89,34	89,02	88,70	88,38	88,07	87,75	87,44	87,13	86,82	86,52	86,21	85,92	85,62
91	90,66	90,34	90,01	89,69	89,36	89,05	88,73	88,41	88,10	87,79	87,48	87,17	86,87	86,57
92	91,66	91,33	91,00	90,67	90,34	90,03	89,70	89,38	89,07	88,75	88,44	88,13	87,83	87,52
93	92,66	92,32	91,99	91,66	91,33	91,01	90,68	90,36	90,03	89,72	89,40	89,08	88,78	88,47
94	93,65	93,31	92,98	92,64	92,31	91,98	91,65	91,33	91,00	90,68	90,36	90,04	89,73	89,42
95	94,65	94,31	93,97	93,63	93,29	92,96	92,63	92,30	91,97	91,65	91,33	91,00	90,68	90,38
96	95,65	95,30	94,96	94,61	94,27	93,94	93,60	93,27	92,94	92,61	92,29	91,96	91,64	91,33
97	96,64	96.29	95,95	95.60	95,25	94.92	94,58	94,24	93,91	93,57	93,25	92,92	92,59	92,28
98	97,64	97,28	96,93	96.58	96,24	95,90	95,55	95,21	94,87	94,54	94,21	93,87	93,55	93,23
99	98,64	98,27	97,92	97,57	97,22	96,87	96,53	96,18	95,84	95,50	95,17	94,83	94·50	94,18
100	99,63	99,27	98,91	98,56	98,20	97,85	97,50	97,16	96,81	96,47	96,13	95,79	95,46	95,13

	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°
51	48,35	48,18	48,01	47,85	47,68	47,52	47,36	47,20	47,04	46,89	46,73	46,57	46,42	46,26	46,10
52	49,30	49,13	48,95	48,79	48,62	48,45	48,29	48,13	47,96	47,81	47,64	47,49	47,33	47,16	47,01
53	50,24	50,07	49,89	49,72	49,55	49,38	49,22	49,06	48,89	48,73	48,56	48,40	48,24	48,07	47,91
54	51,19	51,02	50,84	50,66	50,49	50,32	50,14	49,98	49,81	49,65	49,48	49,31	49,15	48,98	48,82
55	52,14	51,96	51,78	51,60	51,43	51,25	51,07	50,91	50,73	50,57	50,39	50,23	50,06	49,89	49,72
56	53,09	52,91	52,72	52,54	52,36	52,18	52,00	51,83	51,65	51,49	51,31	51,14	50,97	50,79	50,62
57	54,04	53,86	53,66	53,48	53,29	53,11	52,93	52,76	52,58	52,41	52,22	52,05	51,88	51,70	51,53
58	54,98	54,80	54,60	54,42	54,23	54·04	53,86	53,68	53,50	53,32	53,14	52,97	52,79	52,61	52,43
59	55,93	55,74	55,54	55,35	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	54,06	53,88	53,70	53,51	53,34
60	56,88	56,68	56,48	56,29	56,09	55,91	55,72	55,53	55,34	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24
61	57,83	57,63	57,42	57,23	57,02	56,84	56.65	56,46	56,26	56,08	55,89	55,70	55,52	55,33	55,14
62	58,78	58,57	58,36	58,17	57,96	57,77	57,58	57,38	57,19	57,00	56,80	56,62	56,43	56,23	56,05
63	59,72	59,52	59,30	59,11	58,90	58,71	58,51	58,31	58,11	57,92	57,72	57,53	57,34	57,14	56,95
64	60,67	60,46	60,25	60,04	59,83	59,64	59,42	59,23	59,03	58,84	58,64	58,44	58,25	58,05	57,86
65	61,62	61,40	61,19	60,98	60,77	60,57	60,36	60,16	59,95	59,76	59,55	59,36	59,16	58,96	58,76
66	62,57	62,35	62,13	61,92	61,70	61,50	61,29	61,08	60,87	60,68	60,47	60,27	60,07	59,86	59.66
67	63,52	63,29	63,07	62,86	62,63	62,43	62,22	62,01	61,79	61,60	61,38	61,18	60,98	60,77	60,57
68	64,46	64,23	64,01	63,80	63,57	63,36	63,15	62,93	62,72	62,51	62,30	62,10	61,89	61,68	61,47
69	65,41	65,18	64,95	64,73	64,50	64,30	64,08	63,86	63,64	63,43	63,22	63,01	62,80	62,58	62,38
70	66,36	66,13	65,90	65,67	65,44	65,23	65,00	64,79	64,57	64,35	64,13	63,92	63,71	63,49	63,28
71	67,31	67,07	66,84	66,61	66,38	66,16	65,93	65,71	65,49	65,27	65,05	64,83	64,62	64,40	64,18
72	68,26	68,02	67,78	67,55	67,31	67,09	66,86	66,64	66,42	66,19	65,96	65,75	65,53	65,30	65,09
73	69,20	68.96	68,72	68,49	68,26	68,03	67,79	67,57	67,34	67,11	66,88	66,66	66,44	66,21	65,99
74	70,15	69,91	69,66	69,42	69,18	68,96	68,61	68,49	68,26	68,03	67,80	67,57	67,35	67,12	66,90
75	71,10	70,85	70,61	70,37	70,12	69,89	69,64	69,42	69,18	68,95	68,71	68,49	68,26	68,03	67,80
76	72,05	71,80	71,55	71,30	71,05	70,82	70,57	70,34	70,10	69,87	69,63	69,40	69,17	68,93	68,70
77	73,00	72,74	72,49	72,24	71,98	71,75	71,50	71,27	71,03	70,79	70,54	70,31	70,08	69,84	69,61
78	73,94	73,69	73,43	73,18	72,92	72,68	72,43	72,19	71,95	71,70	71,46	71,22	70,99	70,75	70,51
79	74,89	74,63	74,37	74,11	73,85	73,61	73,36	73,12	72,87	72,62	72,38	72,14	71,90	71,65	71,42
80	75,84	75,58	75,31	75,06	74,79	74,54	74,29	74,04	73,79	73,54	73,30	73,05	72,81	72,56	72,32
81	76,79	76,52	76,25	76,00	75,73	75,47	75,22	74,97	74,71	74,46	74,22	73,96	73,72	73,47	73,22
82	77,74	77,47	77,19	76.94	76,66	76,40	76,15	75,89	75,63	75,38	75,13	74,88	74,63	74,37	74,13
83	78,68	78,41	78,13	77,87	77,60	77,34	77,08	76,82	76,56	76,30	76,05	75,79	75,54	75,28	75,03
84	79,63	79,35	79,08	78,81	78,53	78,27	78,00	77,74	77,48	77,22	76,96	76,70	76,45	76,19	75,94
85	80,58	80,30	80,02	79,75	79,47	79,20	78,93	78,67	78,40	78,14	77,88	77,62	77,36	77,10	76,84
86	81,53	81,24	80,96	80,69	80,40	80,13	79,86	79,59	79,32	79,06	78,80	78,53	78,27	78,00	77,74
87	82,48	82,19	81,90	81,63	31,33	81,06	80,79	80,52	80,25	79,98	79,71	79,44	79,18	78,91	78,65
88	83,42	83,13	82,84	82,57	82,27	81,99	81,72	81,44	81,17	80,90	80,63	80,36	80,09	79,82	79,55
89	84,37	84,08	83,78	83,50	83,22	82,93	82,65	82,37	82,09	81,82	81,55	81,27	81,00	80,72	80,46
90	85,32	85,02	84,72	84,44	84,14	83,86	83,57	83,30	83,02	82,74	82,46	82,18	81,91	81,63	81,36
91	86,27	85,96	85,66	85,38	85,07	84,79	84,50	84,22	83,94	83,66	83,38	83,09	82,82	82,54	82,26
92	87,22	86,91	86,60	86,32	86,01	85,72	85,43	85,15	84,86	84,58	84,29	84,01	83,73	83,44	83,17
93	88,16	87,85	87,54	87,25	86,95	86,66	86,36	86,08	85,79	85,50	85,21	84,92	84,64	84,35	84,07
94	89,11	88,80	88,49	88,19	87,88	87,59	87,28	87,00	86,71	86,42	86,13	85,83	85,55	85,26	84,98
95	90,06	89,74	89,43	89,13	88,82	88,52	88,21	87,93	87,63	87,34	87,04	86,75	86,46	86,17	85,88
96	91,01	90,69	90,37	90,07	89,75	89,45	89,14	88,85	88,55	88,26	87,96	87,66	87,37	87,07	86,78
97	91,96	91,63	91,31	91,00	90,68	90,38	90,07	89,78	89,48	89,18	88,87	88,57	88,28	87,98	87,69
98	92,90	92,58	92,25	91.94	91,62	91,31	91,00	90,70	90,40	90,09	89,79	89,48	89,19	88.89	88,59
99	93,85	93,52	93,19	92,88	92,55	92,24	91,93	91,63	91,32	91,01	90,71	90,40	90.10	89,79	89,50
100	94,80	94,47	94,14	93,82	93,49	93,18	92,86	92,55	92,24	91,93	91,62	91,31	91,01	90,70	90,40

VI. TABLE DES VALEURS DE 1 + 0,00366 *t*.

t.	NOMB.	LOG.	*t*.	NOMB.	LOG.
o			o		
−2.0	0.99268	9.99681	+2.0	1.00732	0.00317
1.9	0.99305	9.99697	2.1	1 00769	0.00333
1.8	0.99341	9.99713	2.2	1.00805	0.00349
1.7	0.99378	9.99729	2.3	1.00842	0.00365
1.6	0.99414	9.99745	2.4	1.00878	0.00381
1.5	0.99451	9.99761	2.5	1.00915	0.00397
1.4	0.99488	9.99777	2.6	1.00952	0.00412
1.3	0.99524	9.99793	2.7	1.00988	0.00428
1.2	0.99561	9.99809	2.8	1.01025	0.00444
1.1	0.99597	9.99825	2.9	1.01061	9.00459
1.0	0.99634	9.99841	3 0	1.01098	0.00474
0.9	0.99671	9.99857	3.1	1.01135	0.00490
0.8	0.99707	9.99873	3.2	1.01171	0.00506
0.7	0.99744	9.99888	3.3	1.01208	0.00521
0.6	0.99780	9.99904	3.4	1.01244	0.00537
0.5	0.99817	9.99920	3.5	1.01281	0.00553
0.4	0.99854	9.99937	3.6	1.01318	0.00568
0.3	0.99890	9.99952	3.7	1.01354	0.00584
0.2	0.99927	9.99968	3.8	1.01391	0.00600
0.1	0.99963	9.99984	3.9	1.01427	0.00615
0.0	1.00000	0.00000	4.0	1.01464	0.00631
+0.1	1.00037	0.00016	4.1	1.01501	0.00647
0.2	1.00073	0.00032	4.2	1.01537	0.00663
0.3	1.00110	0.00048	4.3	1.01574	0.00678
0.4	1.00146	0.00063	4.4	1.01610	0.00694
0.5	1.00183	0.00079	4.5	1.01647	0.00710
0.6	1.00220	0.00095	4.6	1.01684	0.00725
0.7	1.00256	0.00111	4.7	1.01720	0.00741
0.8	1.00293	0.00127	4.8	1.01757	0.00756
0.9	1.00329	0.00143	4.9	l.01793	0.00772
1.0	1.00366	0.00159	5.0	1.01830	0.00788
1.1	1.00403	0.00175	5.1	1.01867	0.00803
1.2	1.00439	0.00191	5.2	1.01903	0.00819
1.3	1.00476	0.00207	5.3	1.01940	0.00834
1.4	1.00512	0.00222	5.4	1.01976	0.00850
1.5	1.00549	0.00238	5.5	1.02013	0.00865
1.6	1.00586	0.00254	5.6	1.02050	0.00881
1.7	1.00622	0.00270	5.7	1.02086	0.00896
1.8	1.00659	0.00285	5.8	1.02123	0.00912
1.9	1.00695	0.00301	5.9	1.02159	0.00927

VI. TABLE DES VALEURS DE 1 + 0,00366 t.

t.	NOMB.	LOG.	t.	NOMB.	LOG.
o			o		
+6.0	1.02196	0 00943	+10.0	1.03660	0.01561
6.1	1.02233	0.00959	10.1	1.03697	0.01577
6.2	1.02269	0.00975	10.2	1.03733	0.01592
6.3	1.02306	0.00991	10.3	1.03770	0.01607
6.4	1.02342	0.01006	10.4	1.03806	0.01623
6.5	1.02379	0.01022	10.5	1.03843	0.01639
6 6	1.02416	0.01038	10.6	1.03880	0.01653
6.7	1.02452	0.01054	10.7	1.03916	0.01669
6.8	1.02489	0.01069	10 8	1.03953	0.01683
6.9	1.02525	0.01084	10.9	1.03989	0.01698
7.0	1.02562	0.01099	11.0	1.04026	0.01714
7.1	1.02599	0.01115	11.1	1.04063	0.01729
7.2	1.02635	0.01131	11.2	1.04099	0.01744
7.3	1.02672	0.01147	11.3	1.04136	0.01759
7.4	1.02708	0.01162	11.4	1.04172	0.01775
7.5	1.02745	0.01177	11.5	1.04209	0.01790
7.6	1.02782	0.01193	11.6	1.04246	0.01805
7.7	1.02818	0.01208	11.7	1.04282	0.01820
7.8	1.02855	0.01223	11.8	1.04319	0.01836
7.9	1.02891	0.01238	11.9	1.04355	0.01851
8.0	1.02928	0.01253	12.0	1.04392	0.01867
8.1	1.02965	0.01269	12.1	1.04429	0.01882
8.2	1.03001	0.01284	12.2	1.04465	0.01897
8.3	1.03038	0.01300	12.3	1.04502	0.01912
8.4	1.03074	0.01315	12.4	1.04538	0.01928
8.5	1.03111	0.01330	12.5	1.04575	0.01943
8·6	1.03148	0.01346	12.6	1.04612	0.01958
8.7	1.03184	0.01361	12 7	1.04648	0.01973
8.8	1.03221	0.01377	12.8	1.04685	0.01989
8.9	1.03257	0.01392	12.9	1.04721	0.02004
9.0	1.03294	0.01407	13.0	1.04758	0.02019
9.1	1.03331	0.01423	13.1	1.04795	0.02034
9.2	1.03367	0.01438	13.2	1.04831	0.02049
9.3	1.03404	0.01454	13.3	1.04868	0.02064
9.4	1.03440	0.01469	13.4	1.04904	0.02079
9.5	1.03477	0.01484	13.5	1.04941	0.02095
9.6	1.03514	0.01500	13.6	1.04978	0.02110
9.7	1.03550	0.01515	13.7	1.05014	0.02125
9.8	1.03587	0.01530	13.8	1.05051	0.02140
9.9	1.03623	0.01545	13 9	1.05087	0.02155

VI. TABLE DES VALEURS DE 1 + 0,00366 *t*.

t.	NOMB.	LOG.	*t*.	NOMB.	LOG.
°			°		
+14.0	1.05124	0.02170	+18.0	1.06588	0.02771
14.1	1.05161	0.02185	18.1	1.06625	0.02786
14.2	1.05197	0.02200	18.2	1.06661	0.02801
14.3	1.05234	0.02215	18.3	1.06698	0.02816
14.4	1.05270	0.02230	18.4	1.06734	0.02831
14.5	1.05307	0.02246	18.5	1.06771	0.02846
14.6	1.05344	0.02261	18.6	1.06808	0.02861
14.7	1.05380	0.02276	18.7	1.06844	0.02876
14.8	1.05417	0.02291	18.8	1.06881	0.02891
14.9	1.05453	0.02306	18.9	1.06917	0.02906
15.0	1.05490	0.02321	19.0	1.06954	0.02921
15.1	1.05527	0.02336	19.1	1.06991	0.02936
15.2	1.05563	0.02351	19.2	1.07027	0.02951
15.3	1.05600	0.02366	19.3	1.07064	0.02965
15.4	1.05636	0.02381	19.4	1.07100	0.02980
15.5	1.05673	0.02396	19.5	1.07137	0.02995
15.6	1.05710	0.02411	19.6	1.07174	0.03009
15.7	1.05746	0.02426	19.7	1.07210	0.03024
15.8	1.05783	0.02441	19.8	1.07247	0.03039
15.9	1.05819	0.02456	19.9	1.07283	0.03053
16.0	1.05856	0.02471	20.0	1.07320	0.03068
16.1	1.05893	0.02486	20.1	1.07357	0.03083
16.2	1.05929	0.02501	20.2	1.07393	0.03098
16.3	1.05966	0.02516	20.3	1.07430	0.03113
16.4	1.06002	0.02531	20.4	1.07466	0.03128
16.5	1.06039	0.02546	20.5	1 07503	0.03142
16.6	1.06076	0.02561	20.6	1.07540	0.03157
16.7	1.06112	0.02576	20.7	1.07576	0.03172
16.8	1.06149	0.02591	20.8	1.07613	0.03187
16 9	1.06185	0.02606	20.9	1.07649	0 03201
17.0	1.06222	0.02621	21.0	1.07686	0.03216
17.1	1.06259	0.02636	21.1	1.07723	0.03231
17.2	1.06295	0.02651	21.2	1.07759	0.03246
17.3	1.06332	0.02666	21.3	1.07796	0.03261
17.4	1.06368	0.02681	21.4	1.07832	0.03275
17.5	1.06405	0.02696	21.5	1.07869	0.03290
17.6	1.06442	0.02711	21.6	1.07906	0.03305
17.7	1.06478	0.02726	21.7	1.07942	0 03320
17.8	1.06515	0.02741	21.8	1.07979	0.03334
17.9	1.06551	0.02756	21.9	1.08015	0.03349

VI. TABLE DES VALEURS DE 1 + 0.00366 t.

t.	NOMB.	LOG.	t.	NOMB.	LOG.
o			o		
+22.0	1.08052	0.03363	+26.0	1.09516	0.03948
22.1	1.08089	0.03378	26.1	1.09553	0.03963
22.2	1.08125	0.03393	26.2	1.09589	0.03977
22.3	1.08162	0.03408	26.3	1.09626	0.03992
22.4	1 08198	0.03422	26.4	1.09662	0.04006
22.5	1.08235	0.03437	26.5	1.09699	0.04021
22.6	1.08272	0.03452	26.6	1.09736	0.04035
22.7	1.08308	0.03466	26.7	1.09772	0.04050
22.8	1.08345	0.03481	26.8	1.09809	0.04064
22.9	1.08381	0.03496	26.9	1.09845	0.04079
23.0	1.08418	0.03510	27.0	1.09882	0.04093
23.1	1.08455	0.03525	27.1	1.09919	0.04107
23.2	1.08491	0.03539	27.2	1.09955	0.04122
23.3	1.08528	0.03554	27.3	1.09992	0.04136
23.4	1.08564	0.03568	27.4	1.10028	0.04150
23.5	1.08601	0.03583	27.5	1.10065	0.04165
23.6	1.08638	0.03598	27.6	1.10102	0.04179
23.7	1.08674	0.03612	27.7	1.10138	0.04193
23.8	1.08711	0.03627	27.8	1.10175	0.04208
23.9	1.08747	0.03642	27.9	1.10211	0.04222
24.0	1.08784	0.03656	28.0	1.10248	0.04237
24.1	1.08821	0.03671	28.1	1.10285	0.04251
24.2	1.08857	0.03685	28.2	1.10321	0.04266
24.3	1.08894	0.03700	28.3	1.10358	0.04280
24.4	1.08930	0.03714	28.4	1.10394	0.04295
24.5	1.08967	0.03729	28.5	1.10431	0.04309
24.6	1.09004	0.03744	28.6	1.10468	0.04323
24.7	1.09040	0.03758	28.7	1.10504	0.04338
24.8	1.09077	0.03772	28.8	1.10541	0.04352
24.9	1.09113	0.03787	28.9	1.10577	0.04367
25.0	1.09150	0.03802	29.0	1.10614	0.04381
25.1	1.09187	0.03817	29.1	1.10651	0.04395
25.2	1.09223	0.03831	29.2	1.10687	0.04410
25.3	1.09260	0.03846	29.3	1.10724	0.04424
25.4	1.09296	0.03860	29.4	1.10760	0.04438
25.5	1.09333	0.03875	29.5	1.10797	0.04453
25.6	1.09370	0.03889	29.6	1.10834	0.04467
25.7	1.09406	0.03904	29.7	1.10870	0.04482
25.8	1.09443	0.03918	29.8	1.10907	0.04496
25.9	1.09479	0.03933	29.9	1.10943	0.04510

VI. TABLE DES VALEURS DE 1 + 0.0066 *t*.

t.	NOMB.	LOG.	*t.*	NOMB.	LOG.
o			o		
+30.0	1.10980	0.04524	+35 0	1.12810	0.05235
30.1	1.11017	0.04538	35.1	1.12847	0.05249
30.2	1.11053	0.04552	35.2	1.12883	0.05263
30.3	1.11090	0.04567	35.3	1.12920	0.05277
30.4	1.11126	0.04581	35.4	1.12956	0.05291
30.5	1.11163	0.04595	35.5	1.12993	0.05305
30.6	1.11200	0.04610	35.6	1.13030	0.05319
30.7	1.11236	0 04624	35.7	1.13066	0.05333
30.8	1.11273	0.04638	35.8	1.13103	0.05347
30.9	1.11309	0 04653	35.9	1.13139	0.05361
31.0	1.11346	0.04667	36.0	1.13176	0.05375
31.1	1.11383	0.04681	36.1	1.13213	0.05389
31.2	1.11419	0.04695	36.2	1.13249	0.05403
31.3	1.11456	0.04710	36.3	1.13286	0.05417
31.4	1.11492	0.04724	36.4	1.13322	0.05431
31.5	1.11529	0.04738	36.5	1.13359	0.05446
31.6	1.11566	0.04753	36.6	1.13396	0.05460
31.7	1.11602	0.04767	36.7	1.13432	0.05474
31.8	1.11639	0.04781	36.8	1.13469	0.05488
31.9	1.11675	0.04796	36.9	1.13505	0.05502
32.0	1.11712	0.04810	37.0	1.13542	0.05516
32.1	1.11749	0.04824	37.1	1.13579	0.05530
32.2	1.11785	0.04838	37.2	1.13615	0.05544
32.3	1.11822	0.04852	37.3	1.13652	0.05558
32.4	1.11858	0.04866	37.4	1.13688	0.05572
32.5	1.11895	0.04881	37.5	1.13725	0.05585
32.6	1.11932	0.04895	37.6	1.13762	0.05599
32.7	1.11968	0.04909	37.7	1.13798	0.05613
32.8	1.12005	0.04923	37.8	1.13835	0.05627
32.9	1.12041	0.04938	37.9	1.13871	0.05641
33.0	1.12078	0.04952	38.0	1.13908	0.05655
33.1	1.12115	0.04966	38.1	1.13945	0.05669
33.2	1.12151	0.04980	38.2	1.13981	0.05683
33.3	1.12188	0.04994	38.3	1.14018	0.05697
33.4	1.12224	0.05008	38.4	1.14054	0.05711
33.5	1.12261	0.05022	38.5	1.14091	0.05725
33.6	1.12298	0.05036	38.6	1.14128	0.05739
33.7	1.12334	0.05050	38.7	1.14164	0.05753
33.8	1.12371	0.05065	38.8	1.14201	0.05767
33.9	1.12407	0.05079	38.9	1.14237	0.05781
34.0	1.12444	0.05094	39.0	1.14274	0.05795
34.1	1.12481	0. 05108	39.1	1.14311	0.05809
34.2	1.12517	0.05122	39.2	1.14347	0.05823
34.3	1.12554	0.05136	39.3	1.14384	0.05837
34.4	1.11590	0.05150	39.4	1.14420	0.05850
34.5	1.12627	0.05164	39.5	1.14457	0.05864
34.6	1.12664	0.05178	39.6	1.14494	0.05878
34.7	1.12700	0.05193	39.7	1.14530	0.05892
34.8	1.12737	0.05207	39.8	1.14567	0.05905
34.9	1.12773	0.05221	39.9	1.14603	0.05919
			40.0	1.14640	0.05933

VII. COEFFICIENTS DE DILATATION DE QUELQUES GAZ ENTRE 0 ET 100.

GAZ.	à VOLUME constant.	à PRESSION constante.
Air atmosphérique	0.003665	0.003670
Hydrogène	0.003667	0.003661
Azote	0.003668	0.003670
Oxyde de carbone	0.003667	0.003669
Acide carbonique	0.003688	0.003710
Protoxyde d'azote	0.003676	0.003719
Acide sulfureux	0.003845	0.003903
Cyanogène	0.003829	0.003877

VIII. POIDS D'UN VOLUME DE GAZ HUMIDE.

Le poids d'un volume de gaz saturé d'humidité est représenté en grammes, par la formule :

$$P_1 = V \frac{\pi}{1 + 0.00367\,t} \times \frac{H - \frac{3}{8} F}{760}$$

V représente le volume en litres, π le poids du litre à zéro et 760^{mm}, t la température, H la pression, F la tension maxima de la vapeur d'eau à t^0.

Si la gaz n'est pas saturé, on doit déterminer l'état hygrométrique E, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de vapeur d'eau que renferme le gaz, et celle qu'il renfermerait s'il était saturé à la même température. La tension de la vapeur dans le gaz non saturé est donc FE. Par suite, il faut dans la formule précédente, remplacer F par FE. Rappelons d'ailleurs que, dans l'analyse des gaz, on mesure toujours les volumes gazeux, ou secs, ou saturés de vapeur d'eau.

IX. TABLE DES TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU, DE — 2° A + 35°. D'APRÈS REGNAULT.

Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
—2.0	3.955	+2.0	5.302	+6.0	6.998	+10.0	9.165
1.9	3.985	2.1	5.340	6.1	7.047	10.1	9.227
1.8	4.016	2.2	5.378	6.2	7.095	10.2	9.288
1.7	4.047	2.3	5.416	6.3	7.144	10.3	9.350
1.6	4.078	2.4	5.454	6.4	7.193	10.4	9.412
1.5	4.109	2.5	5.491	6.5	7.242	10.5	9.474
1.4	4.140	2.6	5.530	6.6	7.292	10.6	9.537
1.3	4.171	2.7	5.569	6.7	7.342	10.7	9.601
1.2	4.203	2.8	5.608	6.8	7.392	10.8	9.665
1.1	4.235	2.9	5.647	6.9	7.442	10.9	9.728
1.0	4.267	3.0	5.687	7.0	7.492	11.0	9.792
0.9	4.299	3.1	5.727	7.1	7.544	11.1	9.857
0.8	4.331	3.2	5.767	7.2	7.595	11.2	9.923
0.7	4.364	3.3	5.807	7.3	7.647	11.3	9.989
0.6	4.397	3.4	5.848	7.4	7.699	11.4	10.054
0.5	4.430	3.5	5.889	7 5	7.751	11.5	10.120
0.4	4.463	3.6	5.930	7.6	7.804	11.6	10.187
0.3	4.497	3.7	5 972	7.7	7.857	11.7	10.255
0.2	4.531	3.8	6.014	7.8	7.910	11.8	10.322
0.1	4.565	3.9	6.055	7.9	7 964	11.9	10.389
0.0	4.600	4.0	6.097	8.0	8.017	12.0	10.457
+0.1	4.633	4.1	6.140	8.1	8.072	12.1	10.526
0.2	4.667	4.2	6.183	8 2	8.126	12.2	10.596
0.3	4.700	4.3	6.226	8.3	8.181	12.3	10.665
0.4	4.733	4.4	6.270	8.4	8.236	12.4	10.734
0.5	4.767	4.5	6.313	8.5	8.291	12.5	10.804
0.6	4.801	4.6	6.357	8.6	8.347	12.6	10.875
0.7	4.836	4.7	6.401	8.7	8.404	12.7	10.947
0.8	4.871	4.8	6.445	8.8	8.461	12.8	11.019
0.9	4.905	4.9	6.490	8.9	8.517	12.9	11.090
1.0	4.940	5.0	6.534	9.0	8.574	13.0	11.162
1.1	4.975	5 1	6.580	9.1	8.632	13.1	11.235
1.2	5.011	5.2	6.625	9.2	8.690	13.2	11.309
1.3	5.047	5 3	6·671	9.3	8.748	13.3	11.383
1.4	5.082	5.4	6.717	9.4	8.807	13.4	11.456
1.5	5.118	5.5	6.763	9.5	8.865	13.5	11.530
1.6	5.155	5.6	6.810	9.6	8.925	13.6	11.605
1.7	5.191	5.7	6.857	9.7	8.985	13.7	11.681
1.8	5.228	5.8	6.904	9.8	9.045	13.8	11.757
1.9	5.265	5.9	6.951	9.9	9.105	13.9	11.832

IX. TABLE DES TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU, DE — 2° A + 35°, D'APRÈS REGNAULT.

Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
+14.0	11.908	+18.0	15.357	+22.0	19.659	+26.0	24.988
14.1	11.986	18.1	15.454	22.1	19.780	26.1	25.138
14 2	12.064	18.2	15.552	22.2	19.901	26.2	25.288
14.3	12.142	18.3	15.650	22.3	20.022	26.3	25.438
14.4	12.220	18.4	15.747	22.4	20.143	26.4	25.588
14 5	12.298	18.5	15.845	22.5	20.265	26.5	25.738
14.6	12.378	18.6	15.945	22.6	20.389	26.6	25.891
14.7	12.458	18.7	16.045	22.7	20.514	26.7	26.045
14.8	12.538	18.8	16.145	22.8	20.639	26.8	26.198
14.9	12.619	18.9	16.246	22.9	20.763	26.9	26.351
15.0	12 699	19.0	46.346	23.0	20.888	27.0	26.505
15.1	12.781	19.1	16.449	23.1	21.016	27.1	26.663
15.2	12.864	19.2	16.552	23.2	21.144	27.2	26.820
15.8	12.947	19.3	16.655	23.3	21.272	27.3	26.978
15.4	13.029	19.4	16.758	23.4	21.400	27.4	27.136
15.5	13.112	19.5	16.861	23.5	21.528	27.5	27.294
15.6	13.197	19.6	16.967	23.6	21.659	27.6	27.455
15.7	13.281	19.7	17.073	23.7	21.790	27.7	27.617
15.8	13.366	19.8	17.179	23.8	21.921	27.8	27.778
15.9	13.451	19.9	17.285	23.9	22.053	27.9	27.939
16.0	13.536	20.0	17.391	24.0	22.184	28.0	28.101
16.1	13.623	20.1	17.500	24.1	22.319	28.1	28.267
16.2	13.710	20.2	17.608	24.2	22.453	28.2	28 433
16.3	13.797	20.3	17.717	24.3	22.588	28.3	28.599
16.4	13.885	20.4	17.826	24.4	22.723	28.4	28.765
16.5	13.972	20.5	17.935	24.5	22.858	28.5	28.931
16.6	14.062	20.6	18.047	24.6	22.996	28.6	29.101
16.7	14.151	20.7	18.159	24.7	33.135	28.7	29.271
16.8	14.241	20.8	18.271	24.8	23.273	28.8	29.441
16.9	14.331	20.9	18.383	24.9	23.411	28.9	29.612
17.0	14.421	21.0	18.495	25.0	23.550	29.0	29.782
17.1	14.513	21.1	18.610	25.1	23.692	29.1	29.956
17 2	14.605	21.2	18.724	25.2	23.834	29.2	30.131
17.3	14.697	21.3	48 839	25.3	23.976	29.3	30.305
17.4	14.790	21.4	18.954	25.4	24.119	29.4	30.479
17.5	14.882	21.5	19.069	25.5	24.261	29.5	30.654
17.6	14.977	21.6	19.187	25.6	24.406	29.6	30.833
17.7	15.072	21.7	19.305	25.7	24.552	29.7	31.011
17.8	15.167	21.8	19:423	25.8	24.697	29.8	31.190
17.9	15.262	21.9	19.541	25.9	24.842	29.9	31.369

IX. TABLE DES TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU. DE — 3° A + 35° D'APRÈS REGNAULT.

Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.
0	mm	0	mm	0	mm	0	mm
+30.0	31.548	+32.0	35.359	+33.0	37.410	+34.0	39.565
30.1	31.729	32.1	35.559	33.1	37.621	34.1	39.786
30.2	31.911	32.2	35.760	33.2	37.832	34.2	40.007
30.3	32.094	32.3	35.962	33.3	38.045	34.3	40.230
30.4	32.278	32.4	36.165	33.4	38.258	34.4	40.455
30.5	32.463	32.5	36.370	33.5	38.473	34.5	40.680
30.6	32.650	32.6	36.576	33.6	38.689	34.6	40.907
30.7	32.837	32.7	36.783	33.7	38.906	34 7	41.135
30.8	33.026	32.8	36.991	33.8	39.124	34.8	41.364
30.9	33.215	32.9	37.200	33.9	39.344	34.9	41.595
						35.0	41.827
31.0	33.405						
31.1	33.596						
31.2	33.787						
31.3	33.980						
31.4	34.174						
31.5	34.368						
31.6	34.564						
31.7	34.761						
31.8	34.959						
31.9	35.159						

X. TABLE DES TENSIONS DE VAPEUR DES SOLUTIONS DE SOUDE à 7 % NaO HO (Bunsen).

Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.
0	mm	0	mm	0	mm	0	mm
−1.0	3.53	3.0	4.89	7.0	6.64	11.0	8.82
0.9	3.56	3.1	4.93	7.1	6.69	11.1	8 89
0.8	3.58	3.2	4.96	7.2	6.74	11.2	8 95
0.7	3.61	3.3	5.00	7.3	6.79	11.3	9.02
0.6	3.63	3.4	5.04	7.4	6.84	11.4	9.09
0.5	3.66	3.5	5.08	7.5	6.89	11.5	9.15
0.4	3.69	3.6	5.11	7.6	6.94	11.6	9.22
0.3	3.71	3.7	5.15	7.7	6.99	11.7	9.29
0.2	3.74	3.8	5.19	7 8	7.04	11.8	9.36
0.1	3.76	3.9	5.22	7.9	7.09	11.9	9.42
+0.0	3.79	4.0	5.26	8.0	7.14	12.0	9.49
0.1	3.83	4.1	5.30	8.1	7.19	12 1	9.56
0.2	3.86	4.2	5.33	8.2	7.24	12.2	9.62
0.3	3.90	4.3	5.37	8.3	7.29	12.3	9.69
0.4	3.94	4.4	5.41	8.4	7.34	12.4	9.76
0.5	3.98	4 5	5.45	8.5	7.40	12.5	9.83
0.6	4.01	4.6	5.48	8.6	7.45	12.6	9.89
0.7	4.04	4.7	5.52	8.7	7.50	12.7	9 96
0.8	4.08	4.8	5.56	8.8	7.55	12.8	10.03
0.9	4.11	4.9	5·59	8.9	7.60	12.9	10.09
1.0	4.15	5.0	5 64	9.0	7.65	13.0	10.16
1.1	4.19	5.1	5.69	9.1	7.70	13.1	10.23
1.2	4.22	5.2	5.74	9.2	7.75	13.2	10.29
1.3	4.26	5.3	5.79	9.3	7 80	13.3	10.36
1.4	4.30	5.4	5.84	9.4	7.85	13.4	10.43
1.5	4.34	5.5	5.89	9.5	7.90	13.5	10.50
1.6	4.37	5.6	5.94	9.6	7.95	13.6	10.56
1.7	4.41	5.7	5.99	9.7	8.00	13.7	10.63
1.8	4.45	5.8	6.04	9.8	8.05	13.8	10.70
1.9	4.48	5.9	6.09	9.9	8.10	13.9	10.76
2.0	4.52	6.0	6.14	10.0	8.15	14.0	10.83
2.1	4.56	6.1	6.19	10.1	8.22	14.1	10.90
2.2	4.59	6.2	6.24	10.2	8.28	14.2	10.96
2.3	4.63	6.3	6.29	10.3	8.35	14.3	11.03
2.4	4.67	6.4	6.34	10.4	8.42	14.4	11.10
2.5	4.71	6.5	6.39	10.5	8.49	14.5	11.17
2.6	4.74	6.6	6.44	10.6	8.55	14.6	11.23
2.7	4.78	6.7	6.49	10.7	8.62	14.7	11.30
2.8	4.82	6.8	6.54	10.8	8.69	14.8	11.37
2.9	4.85	6.9	6.59	10.9	8.75	14.9	11.43

X (*suite*). **TABLE DES TENSIONS DE VAPEUR DES SOLUTIONS DE SOUDE** à 7 % NaOHO (Bunsen).

Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
15.0	11.50	19.0	15.11	23.0	19.59	27.0	25.08
15.1	11.59	19.1	15.20	23.1	19.71	27.1	25.23
15.2	11.68	19.2	15.29	23.2	19.82	27.2	25.39
15.3	11.77	19.3	15.38	23.3	19.94	27.3	25.54
15.4	11.86	19.4	15.47	23.4	20.06	27.4	25.70
15.5	11.95	19.5	15.56	23.5	20.18	27.5	25.86
15.6	12.04	19.6	15.65	23.6	20.29	27 6	26.01
15.7	12.13	19.7	15.74	23.7	20.41	27.7	26.17
15.8	12.22	19.8	15.83	23.8	20.53	27.8	26.32
15.9	12.31	19.9	15.92	23.9	20.65	27.9	26.48
16.0	12.40	20.0	16.01	24.0	20.77	28.0	26.63
16.1	12.49	20.1	16.13	24.1	20.89	28.1	26.79
16.2	12.58	20.2	16.25	24.2	21.01	28.2	26.94
16.3	12.67	20.3	16.37	24.3	21.13	28.3	27.10
16.4	12.76	20.4	16.49	24.4	21.25	28.4	27.25
16.5	12.85	20.5	16.61	24.5	21.36	28.5	27.41
16.6	12.94	20.6	16.73	24.6	21.48	28.6	27.56
16.7	13.03	20.7	16.84	24.7	21.60	28.7	27.72
16 8	13.12	20.8	16.96	24.8	21.72	28.8	27.88
16.9	13.21	20.9	17.08	24.9	21.84	28.9	28.03
17.0	13.30	21.0	17.20	25.0	21.97	29.0	28.19
17.1	13.39	21.1	17.32	25.1	22.13	29.1	28.34
17.2	13.48	21.2	17.44	25.2	22.28	29.2	28.50
17.3	13.57	21.3	17.56	25.3	22.44	29.3	28.65
17.4	13.66	21.4	17.68	25.4	22.59	29.4	28.81
17.5	13.76	21.5	17.80	25.5	22.75	29.5	28.96
17.6	13.85	21.6	17.92	25.6	22.90	29.6	29.12
17.7	13.94	21.7	18.04	25.7	23.06	29.7	29.27
17.8	14.03	21.8	18.16	25.8	23.21	29.8	29.43
17.9	14.12	21.9	18.27	25.9	23.37	29.9	29.58
18.0	14.21	22.0	18.39	26.0	23.52	30.0	29.74
18.1	14.30	22.1	18.51	26.1	23.68	30.1	29.90
18.2	14.39	22.2	18.63	26.2	23.83	30 2	30.05
18.3	14 48	22.3	18.75	26.3	23.99	30.3	30.21
18.4	14.57	22.4	18.87	26.4	24.15	30.4	30.36
18.5	14.66	22.5	18.99	26.5	24.30	30.5	30.52
18.6	14.75	22.6	19.11	26.6	24.46	30.6	30.67
18.7	14.84	22.7	19.23	26.7	24.61	30.7	30.83
18.8	14.93	22.8	19.35	26.8	24.77	30.8	30.98
18.9	15.02	22.9	19.47	26.9	24.92	30.9	31.14

XI. TABLE DES TENSIONS DE LA VAPEUR D'ALCOOL ABSOLU, D'APRÈS REGNAULT.

Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.	Température	Tension.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
0.0	12.73	4.0	16.62	8.0	21.31	12.0	27.19
0.1	12.82	4.1	16.73	8.1	21.45	12.1	27.36
0.2	12.91	4.2	16.84	8.2	21.58	12.2	27.53
0.3	13.01	4.3	16.95	8.3	21.72	12.3	27.70
0.4	13.10	4.4	17.05	8.4	21.85	12.4	27.87
0.5	13.19	4.5	17.16	8.5	21.99	12.5	28.04
0.6	13.28	4.6	17.27	8.6	22.12	12.6	28.21
0.7	13.37	4.7	17.38	8.7	22.25	12.7	28.38
0.8	13.46	4.8	17.48	8.8	22.39	12.8	28.55
0.9	13.56	4.9	17.59	8.9	22.52	12.9	28.72
1.0	13.65	5.0	17.70	9.0	22.66	13.0	28.89
1.1	13.74	5.1	17.82	9.1	22.80	13.1	29.07
1 2	13.84	5.2	17.93	9.2	22.94	13.2	29.25
1.3	13 93	5.3	18.04	9.3	23.08	13.3	29.43
1.4	14.03	5.4	18.16	9.4	23.23	13.4	29.61
1.5	14.12	5.5	18.27	9.5	23.37	13.5	29.79
1.6	14.22	5.6	18.38	9.6	23.51	13.6	29.97
1.7	14.31	5.7	18.50	9.7	23.65	13.7	30.15
1.8	14 41	5.8	18.61	9.8	23.79	13.8	30.23
1.9	14 50	5.9	18.73	9.9	23.94	13.9	30.51
2.0	14.60	6.0	18.84	10.0	24.08	14.0	30.69
2.1	14.70	6.1	18.96	10.1	24 23	14.1	30.88
2.2	14.79	6.2	19.08	10.2	24.38	14.2	31.07
2.3	14.89	6.3	19.20	10.3	24.53	14.3	31.26
2.4	14.99	6.4	19.32	10.4	24.68	14.4	31.45
2.5	15.09	6.5	19.44	10.5	24.83	14.5	31.64
2.6	15.19	6.6	19.56	10.6	24.99	14.6	31.84
2.7	15.29	6.7	19.68	10.7	25.14	14.7	32.03
2.8	15.39	6.8	19.80	10.8	25.29	14.8	32.22
2.9	15.49	6.9	19.92	10.9	25.44	14.9	32.41
3.0	15.59	7.0	20.04	11.0	25.59	15.0	32.60
3.1	15.69	7.1	20.17	11.1	25.75	15.1	32.80
3.2	15.79	7.2	20.30	11.2	25.91	15.2	33.01
3.3	15.90	7.3	20.43	11.3	26.07	15.3	33.21
3.4	15.00	7.4	20.55	11.4	26.23	15.4	33.41
3.5	16.10	7.5	20.68	11.5	26.39	15.5	33.61
3.6	16.21	7.6	20.81	11.6	26.55	15.6	33 82
3.7	16.31	7.7	20.93	11.7	26.71	15.7	34.02
3.8	16.41	7.8	21.06	11.8	26.87	15.8	34.22
3.9	16.52	7.9	21.19	11.9	27.03	15.9	34.42

XI *(suite)*. TABLE DES TENSIONS DE LA VAPEUR D'ALCOOL ABSOLU, D'APRÈS REGNAULT.

Température	Tension.	Température	Tension.	Temperature	Tension.	Température	Tension.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
16.0	34.62	20.0	44.00	24.0	55.70	28.0	70.02
16.1	34.84	20.1	44.27	24.1	56.04	28.1	70.49
16.2	35.05	20.2	44.54	24.2	56.37	28.2	70.89
16.3	35.27	20.3	44.81	24.3	56.70	28.3	71.29
16.4	35.48	20.4	45.08	24.4	57.03	28.4	71.69
16.5	35 70	20.5	45.35	24.5	57.37	28.5	72.09
16.6	35.91	20.6	45.61	24.6	57.70	28.6	72.49
16.7	36.13	20.7	45.88	24.7	58.03	28.7	72.89
16.8	36.34	20.8	46.15	24.8	58.36	28.8	73.29
16.9	36.56	20.9	46.42	24.9	58.70	28.9	73.69
17.0	36.77	21.0	46.69	25.0	59.03	29.0	74.09
17.1	37.00	21.1	46.98	25.1	59.38	29.1	74.53
17.2	37.23	21.2	47.26	25.2	59.73	29.2	74.96
17.3	37.45	21.3	47.55	25.3	60.08	29.3	75.39
17.4	37.68	21.4	47.83	25.4	60.43	29.4	75.82
17.5	37 91	21.5	48.12	25.5	60.78	29.5	76.25
17.6	37.14	21.6	48.40	25.6	61.13	29.6	76.68
17.7	38.36	21.7	48.69	25.7	61.48	29.7	77.12
17.8	38.59	21.8	48.97	25.8	61.83	29.8	77.55
17.9	38.82	21.9	49.26	25.9	62.18	29.9	77.98
						30.0	78.41
18.0	39.05	22.0	49.54	26.0	62.53		
18.1	39.29	22.1	49.84	26.1	62.90		
18.2	39.53	22.2	50.14	26.2	63.27		
18.3	39.77	22.3	50.44	26.3	63.64		
18.4	40.01	22.4	50.74	26.4	64.01		
18.5	40.25	22.5	51.04	26.5	64.37		
18.6	40.49	22.6	51.34	26.6	64.74		
18.7	40.73	22.7	51.64	26.7	65.11		
18.8	40.97	22.8	51.94	26.8	65.48		
18.9	41.21	22.9	52.24	26.9	65.85		
19.0	41.45	23.5	52.54	27.0	66.22		
19.1	41.71	23.1	52.86	27.1	66.60		
19.2	41.96	23.2	53.17	27.2	66.99		
19.3	42.22	23.3	53 49	27.3	67.38		
19.4	42.47	23.4	53.81	27.4	67.77		
19.5	42.73	23.5	54.12	27.5	68.15		
19.6	42.98	23.6	54.44	27.6	68.54		
19.7	43.24	23.7	54.75	27.7	68.93		
19.8	43.49	23.8	55.07	27.8	69.31		
19.9	43.75	23.9	55.38	27.9	69.70		

XII. TENSIONS DE VAPEUR DE QUELQUES LIQUIDES VOLATILS OU GAZ LIQUÉFIÉS.

TENSIONS EN CENTIMÈTRES DE MERCURE.								
Températ.	Acide sulfureux.	Oxyde de méthyle.	Chlorure de méthyle.	Ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Acide carbonique.	Protoxyde d'azote.	Cyanogène.
— 30	28.7	57.6	58	86	»	»	»	»
— 25	37.4	71.6	72	110	375	1300	1570	»
— 20	48	88	88	140	444	1515	1760	79
— 15	60.8	108	108	174	520	1760	1970	111
— 10	76.3	131	131	215	608	2035	2200	140
— 5	94.7	157	158	262	707	2345	2460	174
0	116.5	188	189	318	821	2700	2740	204
5	142	223	225	383	950	3070	3060	240
10	180	263	267	457	1090	3500	3420	290
15	206.5	308	313	542	1250	3965	3780	335
20	246	359	367	639	1415	4470	4200	380
25	292	415	427	748	1600	5020	4670	»
30	343	478	494	870	1800	5610	5170	»
35	402	»	570	1007	2020	6245	5730	»
40	467	»	»	1160	2260	6920	6340	»
45	540	»	»	1330	2500	7332	»	»
50	622	»	»	1516	2780	»	»	»
55	742	»	»	1722	3070	»	»	»
60	812	»	»	1950	3375	»	»	»
Point d'ébullition sous 76 cent.	—10.08	—23.65	—23.73	—38.5	—61.8	—78.2	—87.9	—20.7

XIII. TENSIONS DE VAPEUR DE QUELQUES LIQUIDES.

TENSIONS EN MILLIMÈTRES DE MERCURE.

Températ.	Alcool.	Alcool méthylique.	Éther.	Sulfure de carbone.	Essence de térébenthine.	Chloroforme.	Benzine.	Sesquichlorure de carbone.	Chlorure d'éthyle.	Bromure d'éthyle.	Iodure d'éthyle.	Acétone.	Bromure d'éthylène.	Trichlorure de phosphore.	Chlorure de cyanogène.
— 30	»	0.3	»	»	»	»	»	»	11	3 2	»	»	»	»	6.8
— 20	0.34	0.6	6.9	4.7	»	»	0.58	0.98	18.8	5.9	»	»	0.17	»	14.8
— 10	0.64	1.35	11.5	7.9	0.2	»	1.3	1.85	30.2	10.1	»	»	0 25	»	27.0
0	1.27	2.7	18.4	12.8	0.3	»	2.5	3.3	46.5	16.5	4.2	»	0.4	3.8	44.4
10	2.42	5	28,7	19.9	0,45	16	4,5	5.6	69.1	25.7	6.9	»	0.65	6.3	68.2
20	4.45	8.9	42.3	29.8	0.69	24.7	7.6	9.1	99.6	38.7	11	18	1.1	10	100.2
30	7.85	15	63.5	43.5	1.1	37	12	14.2	139.9	56.5	16.9	28	1.7	15.5	142.7
40	13.4	24.4	90.7	61.7	1.7	53.5	18.4	21.5	162	80.2	25.2	42	2.7	23.4	198.8
50	22	38.2	126.5	85.7	2.7	75.5	27.1	31.5	257.9	111.3	36.4	60.3	4.3	34.1	272
60	35	58	172.5	116.4	4.1	104.2	39	44.8	340	151.2	51.2	86	6.6	48.6	366.4
70	54.1	85.7	230.5	155	6.1	140.7	54.7	62.1	440.5	201.5	»	118.9	9.8	67.4	487.4
80	81.3	124	302.3	203	9.1	186.5	75.2	84.3	561.4	263.9	»	161.1	14.4	»	»
90	118.9	174	390	262	13.1	243	101.3	112.1	704.7	339.9	»	214.2	20.7	»	»
100	169.7	240	495	332	18.6	311	134	146.7	872.3	431.2	»	279.7	29	»	»
110	236.8	326	621	416	25.7	393	171.5	188.7	»	539.4	»	359.4	40	»	»
120	323.2	434	772	515	34.9	488	223.5	239.4	»	665.8	»	454.7	54.5	»	»
130	423.4	570	»	630	46.4	600	282.5	299.7	»	811.6	»	567	72.6	»	»
140	567.5	734	»	760	60.5	728	352	371	»	978	»	697.5	95	»	»
150	731.8	937	»	910	77.5	873	433	454.3	»	»	»	»	123	»	»
160	»	»	»	»	97.5	»	»	551.3	»	»	»	»	157	»	»
170	»	»	»	»	121	»	»	663.4	»	»	»	»	198	»	»
180	»	»	»	»	147	»	»	792.4	»	»	»	»	246	»	»
190	»	»	»	»	177	»	»	939.9	»	»	»	»	302	»	»
200	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	367	»	»
210	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	441	»	»
Points d'ébullition à 76 cent.	78°.26	66.78	34.97	46.20	159.2	60.16	80.36	76.5	12.5	38.37	72.2	56.3	131.6	[illegible].8	12 66

XIV. TENSION DE LA VAPEUR DE MERCURE (REGNAULT)

Degr.	Millim.	Degr.	Millim.	Degr.	Millim.	Degr.	Millim.
0	0.02	170	8.091	290	194.46	410	1864
»	»	180	11.000	300	242.15	420	2178
50	0.113	190	14.84	310	299.69	430	2533
»	»	200	19.90	320	368.73	440	2934
90	0.514	210	26.35	330	450.91	450	3384.35
100	0.746	220	34.70	340	548.35	460	3888
110	1.073	230	45.35	350	663.18	470	4450
120	1.534	240	58.82	360	797.74	480	5062
130	2.175	250	75.75	370	954.65	490	5761
140	3.059	260	96.73	380	1139.65	500	6520.25
150	4.266	270	123.01	390	1346.71	510	7354
160	5.900	280	155.17	400	1587.96	520	8265

XV. SOLUBILITÉS DE QUELQUES GAZ DANS L'EAU.

D'après Bunsen et Carius.

	0 DEGRÉS.	5 DEGRÉS.	10 DEGRÉS.	15 DEGRÉS.	20 DEGRÉS.
Azote	0,02035	0,01791	0,01607	0,01478	0,01403
Hydrogène	0,01930	0,01930	0,01930	0,01930	0,01930
Oxygène	0,04114	0,03628	0,03250	0,02989	0,02838
Acide carbonique	1,7967	1,4497	1,1847	1,0020	0,9014
Oxyde de carbone	0,03287	0,02920	0,02635	0,02432	0,02312
Protoxyde d'azote	1,3052	1,0954	0,9196	0,7778	0,6700
Protocarbure d'hydrogène	0,05449	0,04885	0,04372	0,03900	0,03499
Ethylène	0,2563	0,2153	0,1837	0,1615	0,1488
Hydrogène sulfuré	4,3706	3,9652	3,5858	3,3012	2,9053
Acide sulfureux	79,784	67,485	56,647	49,033	39,374
Ammoniaque	1049,6	917,9	812,8	743,1	654,0
Air	0,02475	0,02179	0,01953	0,01822	0,01704

XVI. SOLUBILITÉS DE QUELQUES GAZ DANS L'ALCOOL.

	0 DEGRÉS.	5 DEGRÉS.	10 DEGRÉS.	15 DEGRÉS.	20 DEGRÉS.
Acide carbonique	4,3295	3,8908	3,5140	3,1993	2,9465
Protoxyde d'azote	4,1780	3,8442	3,5408	3,2678	3,0253
Formène	0,52259	0,50861	0,49535	0,48280	0,47096
Ethylène	3,5950	3,3234	3,0859	2,8825	2,7131
Hydrogène sulfuré	17,891	14,776	11,992	9,539	7,415
Acide sulfureux	328,62	251,67	190,31	144,55	114,48

XVII. SOLUBILITÉ DE L'AIR DANS L'EAU.

1 volume d'eau sous une pression de $0^{m}76$ de mercure à t°. dissout		1 volume d'eau sous une pression de $0^{m}76$ de mercure à t°. dissout	
Température.	Volume.	Température.	Volume.
0	0.02471	11	0.01916
1	0.02406	12	0.01882
2	0.02345	13	0.01851
3	0.02287	14	0.01822
4	0.02237	15	0.01795
5	0.02179	16	0.01771
6	0.02128	17	0.01750
7	0.02080	18	0.01732
8	0.02034	19	0.01717
9	0.01992	20	0 01704
10	0.01953		

XVIII. TABLE POUR LA RÉDUCTION DES COLONNES D'EAU EN COLONNES MERCURIELLES DE PRESSION ÉGALE.

COLONNE D'EAU en mm.	COLONNE MERCURIELLE en mm.	COLONNE D'EAU en mm.	COLONNE MERCURIELLE en mm.	COLONNE D'EAU en mm.	COLONNE MERCURIELLE en mm.
1	0.07	41	3.03	81	5.98
2	0.15	42	3.10	82	6.05
3	0.22	43	3.17	83	6.13
4	0.30	44	3.25	84	6.20
5	0.37	45	3.32	85	6.27
6	0.44	46	3.39	86	6.35
7	0.52	47	3.47	87	6.42
8	0.59	48	3.54	88	6.49
9	0.66	49	3.62	89	6.57
10	0.74	50	3.69	90	6.64
11	0.81	51	3.76	91	6.72
12	0.89	52	3.84	92	6.79
13	0.96	53	3.91	93	6.86
14	1.03	54	3.99	94	6.94
15	1.12	55	4.06	95	7.01
16	1.18	56	4.13	96	7.08
17	1.26	57	4.21	97	7.16
18	1.33	58	4.28	98	7.23
19	1.40	59	4.35	99	7.31
20	1.48	60	4.43	100	7.38
21	1.55	61	4.50	200	14.76
22	1.62	62	4.58	300	22.14
23	1.70	63	4.65	400	29.52
24	1.77	64	4.72	500	36.90
25	1.84	65	4.80	600	44.28
26	1.92	66	4.87	700	51.66
27	1.98	67	4.94	800	59.04
28	2.07	68	5.02	900	66.42
29	2.14	69	5.09	1000	73.80
30	2.21	70	5.17		
31	2.29	71	5.24		
32	2.36	72	5.31		
33	2.44	73	5.39		
34	2.51	74	5.46		
35	2.58	75	5.54		
36	2.66	76	5.61		
37	2.73	77	5.68		
38	2.80	78	5.76		
39	2.88	79	5.83		
40	2.95	80	5.90		

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

CHAPITRE V

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII

CHAPITRE VIII

CHAPITRE IX

TABLEAUX NUMÉRIQUES



INDEX ALPHABÉTIQUE

FIN DES TABLES

PARIS. — IMP. C. MARPON ET E. FLAMMARION, RUE RACINE, 2.